

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2001年9月27日 (27.09.2001)

PCT

(10)国際公開番号
WO 01/70885 A1

- (51)国際特許分類⁷: C08L 79/00, 83/04, C08K 3/00
- (21)国際出願番号: PCT/JP01/02237
- (22)国際出願日: 2001年3月21日 (21.03.2001)
- (25)国際出願の言語: 日本語
- (26)国際公開の言語: 日本語
- (30)優先権データ:
特願2000-78792 2000年3月21日 (21.03.2000) JP
特願2000-78796 2000年3月21日 (21.03.2000) JP
- (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 水野康之 (MIZUNO, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒308-0854 茨城県
- (74)代理人: 三好秀和(MIYOSHI, Hidekazu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 Tokyo (JP).
- (81)指定国(国内): CN, KR, US.
- (84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION WITH EXCELLENT DIELECTRIC CHARACTERISTICS, PROCESS FOR PRODUCING RESIN COMPOSITION, VARNISH PREPARED FROM THE SAME, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, PREPREG MADE WITH THESE, AND METAL-CLAD LAMINATE

(54)発明の名称: 誘電特性に優れる樹脂組成物、並びに樹脂組成物の製造法、これを用いて作製されるワニス、これらの製造法、これらを用いたプリプレグ及び金属張積層板

(57) Abstract: A composition comprising: (A) a cyanate compound having two or more cyanato groups per molecule; (B) a phenol compound; (D) a silicone polymer which comprises at least one kind of siloxane units selected among trifunctional siloxane units ($\text{RSiO}_{3/2}$) and quadrifunctional siloxane units ($\text{SiO}_{4/2}$), has a degree of polymerization of 2 to 7,000, and has one or more terminal functional groups reactive with a hydroxyl group; and (E) an inorganic filler.

(57)要約:

分子中にシアナト基を2つ以上含有するシアネート化合物(A)、フェノール化合物(B)、3官能性シロキサン単位($\text{RSiO}_{3/2}$)及び4官能性シロキサン単位($\text{SiO}_{4/2}$)から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度は2~7,000であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコーン重合体(D)並びに無機充填剤(E)を含む組成物。

WO 01/70885 A1

明細書

誘電特性に優れる樹脂組成物、並びに樹脂組成物の製造法、これを用いて作製されるワニス、これらの製造法、これらを用いたプリプレグ及び金属張積層板

5

技術分野

本発明は、高周波帯域において信号の低損失が要求される無線通信関連の端末機器に内蔵されるフィルタ等の部品や無線基地局のアンテナあるいはマイクロプロセッサの動作周波数が数百MHzを超えるような高速コンピュータ等に使用される印刷配線板用の基板を製造するのに適した樹脂組成物、これらを用いて作成されるワニス、プリプレグ及び金属銅張り積層板、並びに樹脂組成物の製造方法に関するものである。

背景技術

近年、移動体通信関連の電子機器では、大容量の情報を高速で処理することが要求され、ここで扱う電気信号は高周波数化が進んでいる。しかし、信号の強度は高周波になればなるほど減衰しやすくなる性質を持つため、この分野で用いられる印刷配線板には低伝送損失の基板材料が望まれる。すなわち、高周波数帯で比誘電率及び誘電正接の低い樹脂材料を用いる必要がある。

また、コンピュータ等の電子機器では、大量の情報を短時間で処理するために動作周波数が500MHzを超える高速マイクロプロセッサの開発や信号の高周波数化が進んでいる。このような高速パルス信号を扱う機器では印刷配線板上の遅延が問題になってきた。印刷配線板での信号遅延時間は配線まわりの絶縁物の比誘電率の平方根に比例して長くなるため、コンピュータ等に用いられる配線板では比誘電率の低い基板用樹脂材料が要求されている。

以上のような信号の高周波数化に対応し、従来この分野においては比誘電率や誘電正接の低いふつ素樹脂等の熱可塑性樹脂材料が使用されてきたが、溶融粘度が高いため流動性が不足し、プレス成形時に高温高圧が必要という問題や寸法安定性及び金属めっきとの接着性に劣るという欠点を残していた。そのため、熱硬

化性樹脂材料の中で比誘電率や誘電正接が最も低い樹脂の一つとして知られるシアネートエステル樹脂による組成物として特公昭46-41112号公報に示されているシアネートエステル及びエポキシ系樹脂からなる組成物、特公昭52-31279号公報に示されているビスマレイミド、シアネートエステル及びエポキシ系樹脂からなる組成物を用いる方法が提案されている。

また、熱可塑性樹脂を用いて高周波特性を改善するものとして、特公平5-77705号公報に示されているポリフェニレンエーテル（PPO又はPPE）と架橋性ポリマー及びモノマーとの樹脂組成物及び特公平6-92533号公報に示されている特定の硬化性官能基を持つポリフェニレンエーテルと架橋性モノマーとの樹脂組成物等のように耐熱性熱可塑性樹脂の中では誘電特性が良好なポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を用いる方法がある。

また、シアネートエステル樹脂と誘電特性が良好なポリフェニレンエーテルからなる樹脂組成物を用いて高周波特性を改善するものとして、特公昭63-33506号公報に示されているシアネートエステル及びビスマレイミドとポリフェニレンエーテルとの樹脂組成物、特開平5-311071号公報に示されているフェノール変性樹脂とシアネートエステルとの反応物及びポリフェニレンエーテルからなる樹脂組成物を用いる方法がある。さらに高周波特性の良い耐熱性成形材料として、特公昭61-18937号公報に示されているようにポリフェニレンエーテルにシアネートエステル樹脂を混練した樹脂組成物がある。

一方、高周波数化に対応した印刷配線板に限らず、電子機器の小型化・高性能化に伴い積層板の高多層化、薄型化、スルーホールの小径化及び穴間隔の減少などによる高密度化が進んでいる。このため、積層板の耐熱性やドリル加工性、絶縁特性等に対する要求はますます厳しくなっている。耐熱性や絶縁特性を向上させる手法としては、従来から樹脂の高T_g（ガラス転移温度）化等による樹脂硬化物物性の改良が広く行われてきた。しかしながら、上記特性を十分に満足させるためには樹脂の改良だけでは不十分となっている。

この解決策の一つとして、無機充填剤を併用する方法がある。無機充填剤は增量剤としてだけでなく、寸法安定性や耐湿耐熱性等の向上を目的として検討されており、近年では特殊な充填剤を選択することにより、高誘電率化、低誘電正接

化、高放熱化及び高強度化等の優れた機能を付与することが検討されている。

こうした状況下で、高周波対応の樹脂材料にも無機充填剤を配合することにより耐熱性や寸法安定性等の向上を図るため、特公昭63-33505号公報に示されているシアネートエステル及びビスマレイミド又はシアネートエステル、ビスマレイミド及びエポキシ系樹脂材料に無機充填剤を配合した樹脂組成物や特開昭62-275744号公報や特開平4-91160号公報に示されているポリフェニレンエーテル及び架橋性モノマーに無機充填剤を配合した樹脂組成物、特開平10-212336号公報に示されているフェノール変性ポリフェニレンエーテル及びエポキシ樹脂に無機充填剤を配合した樹脂組成物が提案されている。

しかし、特公昭46-41112号公報や特公昭52-31279号公報に示される方法は、比誘電率が若干低くなるもののシアネートエステル樹脂以外の他の熱硬化性樹脂を含有しているため高周波特性が不十分という問題点があった。

特公平5-77705号公報や特公平6-92533号公報に示される方法は、誘電特性は改善されるものの、本来熱可塑性ポリマーであるポリフェニレンエーテルを主体としているために樹脂組成物の溶融粘度が高く流動性が不足するという問題点があった。したがって、積層板をプレス成形する時に高温高压が必要となったり、微細な回路パターン間の溝を埋める必要のある多層印刷配線板を製造するには成形性が悪くて不適であった。

特公昭63-33506号公報や特開平5-311071号公報に示される方法は、誘電特性が若干改善されるものの、ポリフェニレンエーテルと併用する熱硬化性樹脂がビスマレイミド／シアネートエステル樹脂やフェノール変性樹脂／シアネートエステル反応物であるためシアネートエステル以外の、他の成分の影響によって高周波特性は依然として不十分であるという問題点があった。なお、高周波特性を良くするためにポリフェニレンエーテルの配合量を増加すると前述のポリフェニレンエーテルをベースとした材料同様に樹脂組成物の溶融粘度が高くなつて流動性が不足するため成形性が悪いという問題点があった。

また、特公昭61-18937号公報に示されるポリフェニレンエーテルにシアネートエステル樹脂を混練した樹脂組成物は誘電特性が良好であり、かつシアネートエステル樹脂で変性すると溶融粘度が低くなるために樹脂組成物の成形性

も比較的良好であるものの、硬化性成分としてシアネートエステルを単独で用いるとその樹脂硬化物の誘電特性は、誘電正接が比誘電率の値の割に高いという傾向にあり、GHz帯域の伝送損失を十分に低減できないという問題点があった。さらに、誘電正接を低くするためシアネートエステルの配合量を少なく（ポリフェニレンエーテルの配合量を増加）すると前述のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と同様に樹脂組成物の溶融粘度が高なって流動性が不足するため成形性が悪いという問題点があった。

一方、無機充填剤を配合して積層板としての高性能化を図る方法（特公昭63-33505号公報等）に関しては、通常、各種充填剤をワニスに配合すると、充填剤は徐々に沈降しはじめるため、塗工時に再度攪拌等を行い、充填剤を分散せざる必要がある。しかしながら、沈降が著しい場合には、充填剤の凝集等により攪拌だけでは十分な分散は困難である。また、プリプレグを製造する際にも充填剤は、ワニスタンクや含浸タンク等のワニスがたまる部分に沈降し、更にロール等にも徐々に付着し塗工性（作業性）が低下する。このため、プリプレグの外観等は著しく低下し、充填剤の分散性が不均一となるため積層板とした場合に界面の接着性が低下し、耐湿性やドリル加工性及び絶縁特性等が低下してしまう。

充填剤の分散性を向上させる手法としては、カップリング剤等の処理剤により予め表面を処理した充填剤を用いる方法がある。しかしながら、処理充填剤はコストが高く、市販されている処理充填剤の種類も非常に限られているため、各種樹脂配合系に適した処理充填剤を選択するのは困難であった。一方、更なる機能性向上を目的として、樹脂材料への充填剤の配合量は増加する傾向を示している。充填剤の配合量の増加に伴い、上記の沈降やロール等への付着はますます顕著となり、これまで以上に優れた分散性やチキソトロピー性が必要となる。これら特性を満足させることは、従来行われているカップリング剤による処理方法では困難であった。

また、充填剤を処理する場合、通常は処理剤の希釈溶液等に浸漬またはスプレー等による噴霧後、加熱乾燥させる。この乾燥工程は、次の2つの問題を持っている。一つは、処理充填剤の表面にカップリング剤がオリゴマー化して物理的吸着層を形成する。もう一つは、充填剤が凝集するため、ワニス等への配合時に微

粉碎する必要があり、このため充填剤の表面は不均一な処理層が残ってしまう。物理的吸着層や不均一な処理層は、積層板とした場合に充填剤と樹脂との界面の接着性を低下させる。

また、樹脂ワニス配合時に、直接カップリング剤を添加する方法（特開昭61-272243号公報）があるが、この方法では予め樹脂が配合されているためワニスの粘度が高く、充填剤の凝集はある程度回避できるものの、カップリング剤が選択的に充填剤表面に均一に配向できないため、十分な無機充填剤と樹脂との界面の接着性や樹脂材料への良好な分散性を発現することができないという難点があった。

また特に、特開昭62-275744号公報、特開平4-91160号公報及び特開平10-212336号公報に示されているポリフェニレンエーテル系樹脂材料に無機充填剤を配合する場合においては、ポリフェニレンエーテルの溶融粘度やポリフェニレンエーテルを溶剤に溶解した時の溶液粘度が非常に高く、充填剤を樹脂中に均一に分散させることが困難となるため、充填剤の凝集が著しく無機充填剤と樹脂との界面に空隙等の欠陥が生じ、硬化物や積層板とした時の耐湿性、ドリル加工性、絶縁特性等が低下してしまう。

また、市販されている通常のカップリング剤で処理された無機充填剤を用いた場合においても、工業的に行われる無機充填剤の表面処理は極めて短時間で行われるため、充填剤の表面はリジッドな薄い層の形成にとどまり、かつ均一に覆うこととはできず欠陥の多い処理形態となっていた。さらに、物理的な吸着層が樹脂層に溶け出しやすく、界面近傍の樹脂硬化物の不均一化や低強度化による充填剤と樹脂との界面の接着性を招く可能性が高い。このように、ポリフェニレンエーテルのような高粘度のポリマーに無機充填剤を凝集することなく分散させることは難しく、逆に上記のような耐湿性、ドリル加工性及び絶縁特性等の特性低下を引き起こしていた。さらに、ポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂をベースとした樹脂材料には、寸法安定性及び金属めっきとの接着性に劣るという欠点があった。

本発明は、かかる状況に鑑みなされたもので、高周波帯域での優れた誘電特性を有し、かつ従来のエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂積層板と同様な成形性と加工

性を具備し、併せて高い耐熱性と電気絶縁信頼性に優れた積層板や印刷配線板を製造することができる樹脂組成物、これを用いて作製されるワニス、プリプレグ及び金属張積層板並びに樹脂組成物の製造方法を提供することを目的とする。

5 発明の開示

本発明者らは、鋭意研究を行った結果、シアネートエステル化合物、フェノール化合物及び無機充填剤がその構造上又は吸湿等により表面に有する水酸基と反応する官能基を有するシリコーン重合体で処理した無機充填剤を含有する樹脂組成物を用いることにより、本発明の目的が達成し得ることを見出した。

10 また、本発明者らは、前記樹脂組成物に、ポリフェニレンエーテル樹脂を含有させた樹脂組成物を用いることにより、本発明の目的を達成し得ることを見出した。

さらに、本発明者らは、前記樹脂化合物においてシアネートエステル化合物の代わりに、シアネートエステル化合物とフェノール化合物と反応させたフェノール変成シアネートエステルオリゴマー組成物を含有させることにより、本発明の目的が達成し得ることを見出した。

すなわち本発明は、分子中にシアナト基を2つ以上含有するシアネート化合物(A)、フェノール化合物(B)、式 $RSiO_{3/2}$ （式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。）で表される3官能性シロキサン単位及び式 $SiO_{4/2}$ で表される4官能性シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度は7,000以下であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコーン重合体(D)並びに無機充填剤(E)を必須成分とすることを特徴とする樹脂組成物を要旨とする。

25 また、本発明は、分子中にシアナト基を2つ以上含有するシアネート化合物(A)、フェノール化合物(B)並びに式 $RSiO_{3/2}$ （式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。）で表される3官能性シロキサン単位及び式 $SiO_{4/2}$ で表される4官能性シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度は7,0

0.0以下であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコーン重合体で表面処理した無機充填剤(F)を含有することを特徴とする樹脂組成物を要旨とする。

さらに、本発明は、分子中にシアナト基を2つ以上含有するシアネート化合物

(A)とフェノール化合物(B)をシアネート化合物(A)のシアナト基とフェノール化合物(B)のフェノール性水酸基との配合当量比(水酸基/シアナト基比)が0.01～0.30の範囲で反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー、シアネート化合物(A)のシアナト基とフェノール化合物(B)のフェノール性水酸基との配合当量比(水酸基/シアナト基比)が0.29未満の範囲で配合されるフェノール化合物(B)(但し、該フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを製造する際に用いられるフェノール化合物(B)と該配合されるフェノール化合物(B)の合計量は、該当量比で0.025～0.30の範囲を外れることはない。)、並びに式 $RSiO_{3/2}$ (式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なっていててもよい。)で表される3官能性シロキサン単位及び式 $SiO_{4/2}$ で表される4官能性シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度は7,000以下であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコーン重合体(D)で表面処理した無機充填剤(F)を含有することを特徴とする樹脂組成物を要旨とする。

更に、本発明は、上記樹脂組成物に、さらにポリフェニレンエーテル樹脂(C)を含有することを特徴とする樹脂組成物を要旨とする。

さらに、本発明は、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)の存在下、シアネート化合物(A)とフェノール化合物(B)をシアネート化合物(A)のシアナト基とフェノール化合物(B)のフェノール性水酸基との配合当量比(水酸基/シアナト基比)が0.01～0.30の範囲で反応させて得るポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートエステルオリゴマー、シアネート化合物(A)のシアナト基とフェノール化合物(B)のフェノール性水酸基との配合当量比(水酸基/シアナト基比)が0.29未満の範囲で配合されるフェノール化合物(B)(但し、該ポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネート

エステルオリゴマーを製造する際に用いられるフェノール化合物（B）と該配合されるフェノール化合物（B）の合計量は、該当量比で0.025～0.30の範囲を外れることはない。）並びに式 $R\text{SiO}_{3/2}$ （式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。）

5 で表される3官能性シロキサン単位及び式 $\text{SiO}_{4/2}$ で表される4官能性シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度は7,000以下であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコーン重合体（D）で表面処理した無機充填剤（F）を含有することを特徴とする樹脂組成物を要旨とする。

10 さらに、本発明は、（A）分子中にシアナト基を2つ以上含有するシアナート化合物と、（B）一般式（I）で表されるフェノール化合物とを、分子中にシアナト基を2つ以上含有するシアネート化合物のシアナト基と一般式（I）で表されるフェノール化合物のフェノール性水酸基との等量比（水酸基／シアナト基）が0.025～0.30の範囲になるように配合して反応させることを特徴とするフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物の製造方法を要旨とする。

15 さらに、本発明は、これらの樹脂組成物を溶剤に溶解又は分散させて得られる樹脂ワニスを要旨とする。

20 さらに、本発明は、上記の樹脂組成物又は樹脂ワニスを基材に含浸させた後乾燥させてプリプレグを製造し、得られたプリプレグを複数枚重ね、さらにその少なくとも一方の外面に金属箔を重ね、加熱加圧することにより得られる金属張積層板を要旨とする。

本発明によって得られる樹脂組成物、ワニス及びプリプレグは、無機充填剤の樹脂材料への分散性及び無機充填剤と樹脂材料との界面の接着性が優れており、寸法安定性が高く、さらに、塗工時の作業性及びプリプレグの外観が良好である。

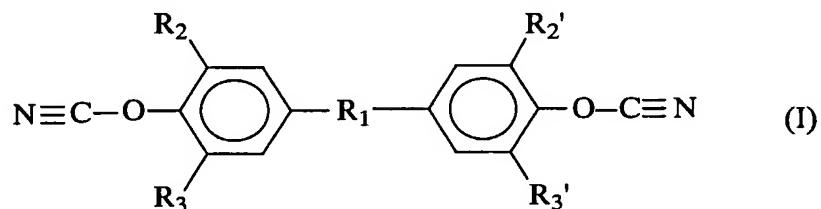
25 したがって、これらを用いて作製した金属張積層板は、吸湿時の耐熱性や耐湿性に優れ、また、ドリル加工性や耐電食性が良好である。さらに、高周波領域での誘電特性に優れるため高周波信号を扱う各種電気・電子機器に用いる印刷配線板用部材・部品として好適である。

本発明は、2000年3月21日に出願された日本国特許出願（特願2000

－78792号及び特願2000－78796号)に含まれる主題について開示しており、これらの出願を参考としてここに組み込む。

発明を実施するための最良の形態

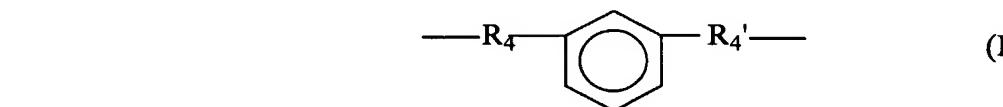
5 本発明の樹脂組成物において用いられるシアネート化合物(A)は、特に限定されるものではないが、式(I)で示されるシアネート化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物が挙げられる。



10

(式中、 R_1 は、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～3のアルキレン基、式(II)又は式(III)を表す。 R_2 、 R_2' 、 R_3 及び R_3' は水素原子又は炭素数1～4、好ましくは1～3のアルキル基を示し、 R_2 及び R_2' 、 R_3 及び R_3' が同じでも、それぞれ異なっても、あるいは全て同じでもよい。 R_4 及び R_4' 同じでも異なっていてもよく、炭素数1～3のアルキレン基を示す。)

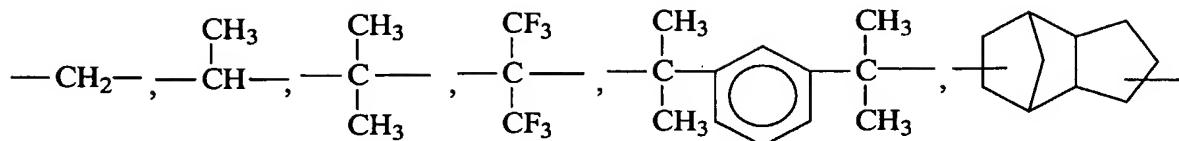
15



20



上記の R_1 のうち、好ましい具体例としては、



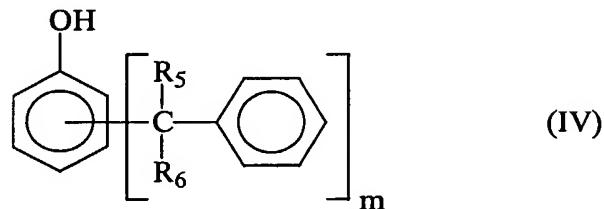
又は

が挙げられる。

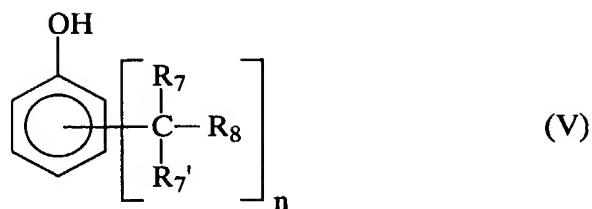
式(I)で示されるシアネート化合物の具体例としては、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 α , α' -ビス(4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン、フェノール付加ジシクロペンタジエン重合体のシアネートエステル化物が挙げられる。また、これらは一種類を用いてもよく、二種類以上を用いてもよい。

本発明の樹脂組成物において用いられるフェノール化合物(B)は、特に限定されるものではないが、式(IV)で表されるフェノール化合物及び式(V)で表されるフェノール化合物から選ばれる少なくとも1種類を含む一価フェノール化合物が好ましい。

15



(式中、R₅、R₆は水素原子又はメチル基を示し、それぞれ同じであっても異なってもよい。mは1～3の整数を表す。また、図示しないが、フェニル基がメチル基、エチル基、プロピル基又は臭素等のハロゲン原子で置換されていてよい。)



(式中、R₇及びR_{7'}は同じでも異なっていてもよく、水素原子又はメチル基を示し、R₈は、炭素数1から5アルキル基、例えば、メチル基、エチル基又は2, 2-ジメチルプロピル基を示す。nは1～3、好ましくは1～2の整数を表す。)

式(IV)で表されるフェノール化合物は、p-(α -クミル)フェノール、モノ(又はジ又はトリ)(α -メチルベンジル)フェノールが挙げられる。式(V)で表されるフェノール化合物は、p-tert-ブチルフェノール、2, 4(又は2, 6)-ジ-tert-ブチルフェノール、p-tert-アミルフェノール及びp-tert-オクチルフェノールが挙げられる。また、これらフェノール化合物の一種類を用いてもよく、二種類以上を用いてもよい。

本発明の樹脂組成物において用いられるフェノール化合物(B)の配合量は、シアネート化合物(A)のシアナト基1当量に対するフェノール化合物(B)のフェノール性水酸基比(水酸基/シアナト基当量比)で0.025～0.30とするのが好ましく、0.025～0.25とするのがより好ましく、0.025～0.20とするのが特に好ましい。水酸基/シアナト基比が0.025未満では十分な誘電特性が得られず、特に高周波帯域での誘電正接が十分に低くならぬ傾向がある。また0.30を超えるとかえって誘電正接が高くなったり吸湿時の耐熱性が悪化するという傾向がある。

また、本発明の樹脂組成物においては、シアネート化合物(A)及びフェノール化合物(B)の代わりに、シアネート化合物(A)とフェノール化合物(B)をシアネート化合物(A)のシアナト基とフェノール化合物(B)のフェノール性水酸基との配合当量比(水酸基/シアナト基比)が0.01～0.30の範囲で反応させて得るフェノール変性シアネートエステルオリゴマー、及びシアネート化合物(A)のシアナト基とフェノール化合物(B)のフェノール性水酸基と

の配合当量比（水酸基／シアナト基比）が0.29以下の範囲で配合されるフェノール化合物（B）を用いることができる。

さらに、本発明においては、上記のフェノール変性シアネートエステルオリゴマーからなる組成物によっても所期の目的を達成することができる。

5 シアネート化合物（A）と、フェノール化合物（B）を反応させて変性シアネートエステルオリゴマー得る際に、フェノール化合物（B）を反応初期から上記の配合量の全部を投入して反応させてもよいし、反応初期は上記の配合量の一部を反応させた後、残りのフェノール化合物を追加配合してもよい。後で追加配合するフェノール化合物（B）の量は、原料としたシアネート化合物（A）のシアナト基1当量に対して、そのフェノール性水酸基が0～0.29当量の範囲である。追加配合するフェノール化合物（B）が多すぎると誘電特性の劣化及び吸湿時の耐熱性が悪化する傾向がある。特に好ましくは、シアネート化合物（A）とフェノール化合物（B）を反応させるときには、両者をシアネート化合物（A）のシアナト基1当量に対して、フェノール化合物（B）のフェノール性水酸基が0.01～0.03当量の範囲になるように使用し、反応終了後に原料としたシアネート化合物（A）のシアナト基1当量に対して、フェノール性水酸基が0.15～0.29当量になるようにフェノール化合物（B）を追加配合することが好ましい。また、フェノール変性シアネートエステルオリゴマー作製時に反応させるフェノール化合物と、フェノール変性シアネートエステルオリゴマー作製後に配合するフェノール化合物は同じであっても異なっていてもよい。

10

15

20

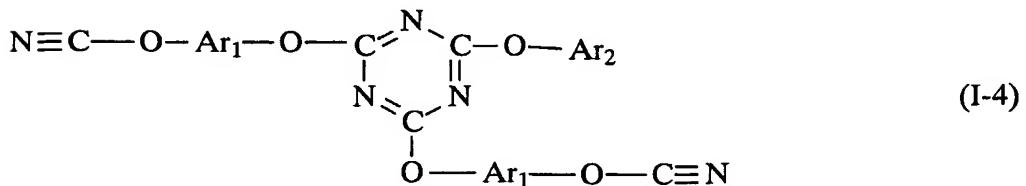
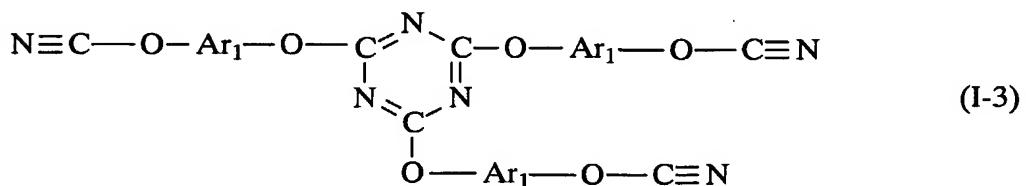
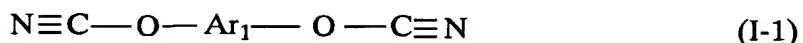
フェノール化合物（B）を追加配合する場合、原料としたシアネート化合物（A）のシアナト基1当量に対して、原料としたフェノール化合物（B）と追加配合したフェノール化合物（B）の全部の水酸基当量が0.025～0.3になるように配合されることが好ましい。

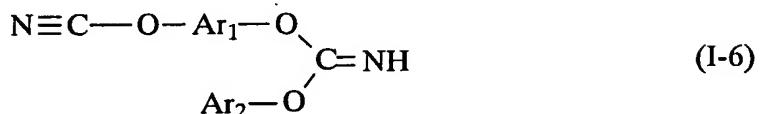
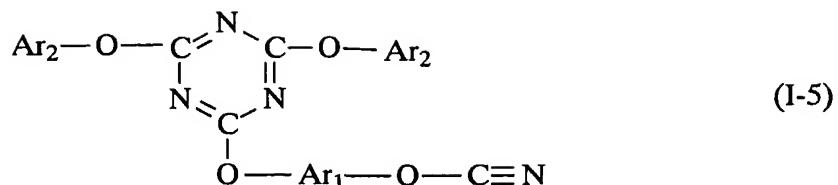
25 フェノール変性シアネートエステルオリゴマー製造する際に用いられるフェノール化合物（B）と後で用いられるフェノール化合物（B）は、同じもよいし、異なってもよい。またそれらは二種類以上を用いてもよい。

シアネート化合物（A）とフェノール化合物（B）とを反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマーは、シアネート化合物（A）が単独

で環化反応によりトリアジン環を形成するシアネートエステルオリゴマー（主にシアネート化合物の3, 5, 7, 9及び11量体を含む）と、シアネート化合物（A）のシアナト基にフェノール化合物（B）のフェノール性水酸基が付加したイミドカーボネート化変性オリゴマーと、フェノール化合物（B）の1つ又は2つがトリアジン環を構成する構造内に導入したことによって生成する、すなわちトリアジン環から伸びる3つの鎖のうち1つまたは2つがフェノール化合物に由来する分子に置き換わった変性オリゴマーとの混合オリゴマーである。

ここで、シアネート化合物（A）を下記式（I-1）とし、フェノール化合物（B）を下記式（I-2）としたとき、上記シアネートエステルオリゴマーの3量体を式（I-3）、式（I-4）及び式（I-5）に、イミドカーボネート化変性オリゴマーを（A-6）として示す。





本発明に用いるフェノール変性シアネートエステルオリゴマーは、数平均分子量が380～2,500、特に800～2,000のものが好ましい。数平均分子量が380未満では、シアネート化合物（A）の転化率と同様、シアネート化合物（A）は結晶性が高いため、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを溶剤に溶解しワニス化した際に溶剤中にシアネート化合物モノマーが再結晶する場合がある。また、数平均分子量が2,500を超える場合は、ワニスとした時の粘度が高くなりガラス基材等への含浸性が低下しプリプレグ表面の平滑性が失われることがあったり、ゲル化時間が塗工作業上問題となるまで短くなったりワニスの保存安定性（ポットライフ）が失われる場合がある。

さらに、本発明においては、上記のフェノール変性シアネートエステルオリゴマーとポリフェニレンエーテル樹脂（C）に代えて、ポリフェニレンエーテル樹脂（C）の存在下、シアネート化合物（A）とフェノール化合物（B）を反応させることにより、ポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを用いることができる。具体的には、ポリフェニレンエーテル樹脂（C）の加熱溶融中又は溶剤溶液中でシアネート化合物（A）とフェノール化合物（B）をシアネート化合物（A）のシアナト基とフェノール化合物（B）のフェノール性水酸基との配合当量比（水酸基／シアナト基比）が0.01～0.30の範囲で反応させることにより、ポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートエステルオリゴマー又はその溶剤溶液が得られる。この手法によれば、フェノール変性シアネートオリゴマーとポリフェニレンエーテル樹脂が均一に相容化した、いわゆる“セミIPN（Semi Interpenetrating Polymer

Network) 化”した樹脂が生成される。

本発明の樹脂組成物において、フェノール変性シアネートエステルオリゴマー又はポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを用いる場合は、シアネート化合物（A）の転化率が10～70%、より好ましくは20～70%（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより算出）となるように反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー又はポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを用いることが好ましい。シアネート化合物（A）の転化率が10%未満の場合、シアネート化合物（A）は結晶性が高いため、本発明で用いられるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー又はポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを溶剤に溶解しワニス化した際に溶剤中にシアネート化合物モノマー（A）が再結晶する場合がある。また、シアネート化合物（A）の転化率が70%を超える場合は、ワニスとした時の粘度が高くなりガラス基材等への含浸性が低下しプリプレグ表面の平滑性が失われることがあったり、ゲル化時間が塗工作業上問題となるまで短くなったりワニスの保存安定性（ポットライフ）が失われることがある。

本発明の樹脂組成物において用いられるポリフェニレンエーテル樹脂（C）は、例えば、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン）エーテル、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン）エーテルとポリスチレンのアロイ化ポリマー、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン）エーテルとスチレン-ブタジエンコポリマーのアロイ化ポリマー等が挙げられる。ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン）エーテルとポリスチレンのアロイ化ポリマー及びポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン）エーテルとスチレン-ブタジエンコポリマー等のアロイ化ポリマーを用いる場合は、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン）エーテル成分を50%以上含有するポリマーであることがより好ましい。

ポリフェニレンエーテル樹脂（C）の配合量は、シアネート化合物（A）100重量部に対して5～300重量部とすることが好ましく、10～250重量部とすることがより好ましく、15～220重量部とすることが特に好ましい。さ

らに十分な誘電特性を得るために、ポリフェニレンエーテル樹脂（C）の配合量が5重量部以上とすることが好ましいが、300重量部を超えると樹脂の溶融粘度が高くなつて流動性が不足するため成形性が悪くなり、またシアネート化合物（A）の反応性も悪くなる傾向がある。

5 本発明の樹脂組成物におけるシリコーン重合体（D）は、式 $R SiO_{3/2}$ （式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であつてもよいし、異なつていてもよい。）で表される3官能性シロキサン単位及び式 $SiO_{4/2}$ で表される4官能性シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度は7,000以下であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコーン重合体（D）である。より好ましい重合度の下限は3である。さらに好ましい重合度は3～1,000である。ここで、重合度は、その重合体の分子量（低重合度の場合）又はゲルバーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレン若しくはポリエチレングリコールの検量線を利用して測定した数平均分子量から算出したものである。シリコーン重合体（D）は、上記3官能性シロキサン単位及び4官能性シロキサン単位以外に、 $R_2SiO_{2/2}$ （式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であつてもよいし、異なつていてもよい。）で表される2官能性シロキサン単位を含んでもよい。

10

15

前記3官能性シロキサン単位及び2官能性シロキサン単位の式におけるRとしては、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基等があり、水酸基と反応する官能基としては、シラノール基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～4のアシルオキシ基、塩素、臭素等のハロゲン原子等がある。

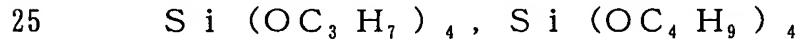
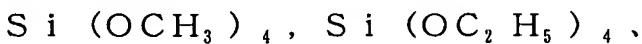
20 上記の4官能性シロキサン単位には1～3個の加水分解可能な基又はOH基、3官能性シロキサン単位には1～2個の加水分解可能な基又はOH基及び2官能性シロキサン単位には1個の加水分解可能な基又はOH基が残存していてもよい。

25 本発明におけるシリコーン重合体（D）は、上記のように3官能性シロキサン単位及び4官能性シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種のシロキサン単位が3次元架橋しているもの、さらにこれらと上記2官能性シロキサン単位が3次元架橋しているものであるが、完全硬化又はゲル化していないで3次元架橋して

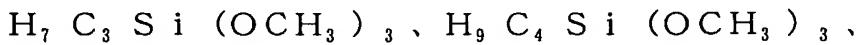
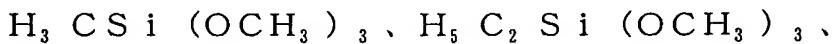
いるものである。完全硬化又はゲル化していないことは、例えば、反応溶媒に溶解することにより確認することができる。このようなシリコーン重合体（D）として、例えば、3官能性シロキサン単位のみからなるもの、4官能性シロキサン単位のみからなるもの、2官能性シロキサン単位と3官能性シロキサン単位からなるもの、2官能性シロキサン単位と4官能性シロキサン単位からなるもの、3官能性シロキサン単位と4官能性シロキサン単位からなるもの、及び2官能性シロキサン単位と3官能性シロキサン単位と4官能性シロキサン単位からなるものが好ましい。それらシロキサン単位の具体的な含有量としては、全シロキサン単位に対して、4官能性シロキサン単位又は3官能性シロキサン単位を15～100モル%、好ましくは20～100モル%及び2官能性シロキサン単位を0～85モル%、好ましくは0～80モル%である。特に、また、全シロキサン単位に対して、4官能性シロキサン単位を15～100モル%、好ましくは20～60モル%、3官能性シロキサン単位を0～85モル%、好ましくは0～80モル%及び2官能性シロキサン単位を0～85モル%、好ましくは0～80モル%含有することが好ましい。

本発明におけるシリコーン重合体（D）は、一般式 $R'^n Si X_{4-n}$ （式中、R'は非反応性の基であり、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルキル又はハロゲン等の置換基を有していてもよいフェニル基等のアリール基であり、Xは加水分解してOH基を生成することができる基であり、例えば、塩素、臭素等のハロゲン原子又は-ORを示し、Rは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルキルカルボニル基を示す。nは0～2の整数を意味する。）（XI）で表されるシラン化合物を加水分解、重縮合させて得ることができる。

前記一般式で表されるシラン化合物は、具体的には



等のテトラアルコキシシランなどの4官能性シラン化合物（以下、シラン化合物における官能性とは、縮合反応性の官能基を有することを意味する。）、



$\text{H}_3\text{CSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{H}_5\text{C}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{H}_7\text{C}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{H}_9\text{C}_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{H}_3\text{CSi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{H}_5\text{C}_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、
 $\text{H}_7\text{C}_3\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{H}_9\text{C}_4\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、
5 $\text{H}_3\text{CSi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{H}_5\text{C}_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、
 $\text{H}_7\text{C}_3\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{H}_9\text{C}_4\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$

等のモノアルキルトリアルコキシラン、

$\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{PhSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{PhSi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{PhSi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$

10 (ただし、Phはフェニル基を示す。以下同様。)

等のフェニルトリアルコキシラン、

$(\text{H}_3\text{CCOO})_3\text{SiCH}_3$ 、 $(\text{H}_3\text{CCOO})_3\text{SiC}_2\text{H}_5$ 、
 $(\text{H}_3\text{CCOO})_3\text{SiC}_3\text{H}_7$ 、 $(\text{H}_3\text{CCOO})_3\text{SiC}_4\text{H}_9$

等のモノアルキルトリアシリオキシラン、

15 Cl_3SiCH_3 、 $\text{Cl}_3\text{SiC}_2\text{H}_5$ 、
 $\text{Cl}_3\text{SiC}_3\text{H}_7$ 、 $\text{Cl}_3\text{SiC}_4\text{H}_9$ 、
 Br_3SiCH_3 、 $\text{Br}_3\text{SiC}_2\text{H}_5$ 、
 $\text{Br}_3\text{SiC}_3\text{H}_7$ 、 $\text{Br}_3\text{SiC}_4\text{H}_9$

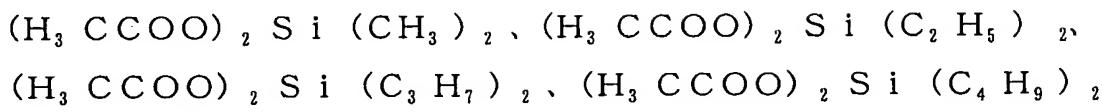
等のモノアルキルトリハロゲノシランなどの3官能性シラン化合物、

20 $(\text{H}_\text{C})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $(\text{H}_7\text{C}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、
 $(\text{H}_7\text{C}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、
 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、
25 $(\text{H}_7\text{C}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、
 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 、 $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 、
 $(\text{H}_7\text{C}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 、 $(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$

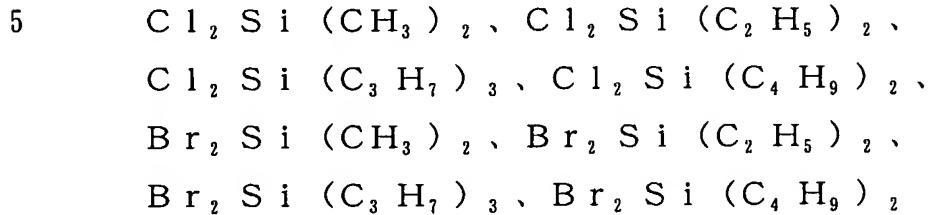
等のジアルキルジアルコキシラン、

$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

等のジフェニルジアルコキシシラン、



等のジアルキルジアシルオキシシラン、



等のアルキルジハロゲノシランなどの2官能性シラン化合物がある。

10 本発明に用いられる前記一般式 R'^nSiX_{4-n} (XI) で表されるシラン化合物としては、4官能性シラン化合物又は3官能性シラン化合物が必須成分として用いられ、2官能性シラン化合物は必要に応じて適宜使用される。特に、4官能性シラン化合物としてはテトラアルコキシシランが好ましく、3官能性シラン化合物としてはモノアルキルトリアルコキシシランが好ましく、2官能性シラン化合物としてはジアルキルジアルコキシシランが好ましい。

15 使用量としては、好ましくは、4官能性シラン化合物又は3官能性シラン化合物15～100モル%、好ましくは20～100モル%及び2官能性シラン化合物0～85モル%、好ましくは0～80モル%の割合で使用され、特に好ましくは、4官能性シラン化合物15～100モル%、好ましくは20～100モル%、
20 3官能性シラン化合物0～85モル%、好ましくは0～80モル%及び2官能性シラン化合物0～85モル%、好ましくは0～80モル%の割合で使用される。

25 本発明におけるシリコーン重合体(D)は、前記した一般式(XI)で表されるシラン化合物を加水分解、重縮合して製造されるが、このとき、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、フッ酸等の無機酸、シュウ酸、マレイン酸、スルホン酸、ギ酸等の有機酸等を触媒として使用することが好ましく、アンモニア、トリメチルアンモニウムなどの塩基性触媒を用いることもできる。これら触媒は、一般式(XI)で表されるシラン化合物の量に応じて適當量用いられるが、好適には一般式(XI)で表されるシラン化合物1モルに対して0.001～0.5モルの範囲で用いられる。

また、上記の加水分解・重縮合は、溶剤中で行うことが好ましい。また、この反応に際して、水を存在させてもよい。水の量も適宜決められるが、多すぎる場合には塗布液の保存安定性が低下するなどの問題があるので、その量は、一般式(XI)で表されるシラン化合物1モルに対して5モル以下が好ましく、0.5～5モルの範囲とすることがより好ましい。

シリコーン重合体の製造は、上記の条件、配合を調整してゲル化しないように行われる。

シリコーン重合体は、上記の反応溶媒と同じ溶媒に溶解して使用することが作業性の点で好ましい。このためには、上記の反応生成溶液をそのまま使用してもよく、反応生成溶液からシリコーン重合体を分離し、改めて上記溶媒に溶解してもよい。

本発明における無機充填剤(E)は、特に制限はないが、例えばアルミナ、酸化チタン、マイカ、シリカ、ベリリア、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、炭酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、焼成クレー等のクレー、タルク、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素等が好適に用いられる。これらの無機充填剤は単独で用いてもよいし、2種類以上併用してもよい。また、無機充填剤の形状、粒径についても特に制限はなく、通常、粒径0.01～50μm、好ましくは0.1～15μmのものが好適に用いられる。さらに、これらの無機充填剤の配合量も特に限定するものではないが、シアネット化合物(A)とフェノール化合物(B)と必要に応じて使用するポリフェニレンエーテル樹脂(C)との総量100重量部に対して1～1,000重量部が好ましく、1～800重量部がより好ましい。

さらに、本発明の樹脂組成物は、無機充填剤(E)を前記シリコーン重合体(D)で表面処理した無機充填剤(F)を用いていることを特徴とする。この表面処理した無機充填剤(F)を用いると、その効果は一層顕著となる。シリコーン重合体(D)の無機充填剤に対する処理方法は特に限定するものではなく、シリコーン重合体(D)と無機充填剤(E)を直接混合する乾式法や、シリコーン重合体

(A) の希釈処理液と無機充填剤 (E) を混合する湿式法等が好適である。また、無機充填剤へのシリコーン重合体 (D) の付着量も特に制限はないが、無機充填剤重量の 0.01 ~ 20 重量% が通常好適であり、好ましくは 0.05 ~ 10 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 7 重量% である。0.01 重量% 未満では無機充填剤の樹脂材料への分散性が不十分になり電気絶縁信頼性が低下することがあり、20 重量% を超えると耐熱性等が低下することがある。

シリコーン重合体 (D) の無機充填剤への表面処理に際し、上記希釈処理液を用いた湿式法を採用する場合、シリコーン重合体 (D) との希釈に使用する溶剤としては特に制限はないが、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等のエステル系、N-メチルピロリドン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類等、ニトリル類、水等の溶剤が好適に用いられ、これらは単独で用いてもよいし、2 種類以上の混合溶剤として用いてもよい。

溶剤を使用する場合、その使用量に特に制限はないが、通常シリコーン重合体 (D) の不揮発分濃度が 0.01 ~ 90 重量%、好ましくは 0.01 ~ 80 重量% が好適である。また、表面処理する際の温度には特に制限はなく、室温で処理してもよいし、使用する溶剤の還流温度あるいはそれ以下の温度でもよい。

上記のシリコーン重合体で無機充填剤を処理する場合、無機充填剤とシリコーン重合体溶液とを混合することが好ましく、また、得られた混合液を使用することが作業上で好ましい。なお、混合時にシリコーン重合体が完全硬化又はゲル化しないようにされる。そのためには、混合時の温度は、常温以上 200 ℃ 以下であることが好ましく、150 ℃ 以下であることがより好ましい。

また、無機充填剤をシリコーン重合体溶液に配合し、シリコーン重合体が表面に付着した無機充填剤を分離乾燥して、シリコーン重合体により表面処理された無機充填剤を調製してもよい。このとき、表面処理された無機充填剤が、表面の

シリコーン重合体の反応により、無機充填剤の粒子が一体化しないように配慮される。そのためには、以上の処理において、乾燥の温度は、50～200℃が好ましく、80～150℃がより好ましい。また、乾燥時間は、5～60分間が好ましく、10～30分間がより好ましい。

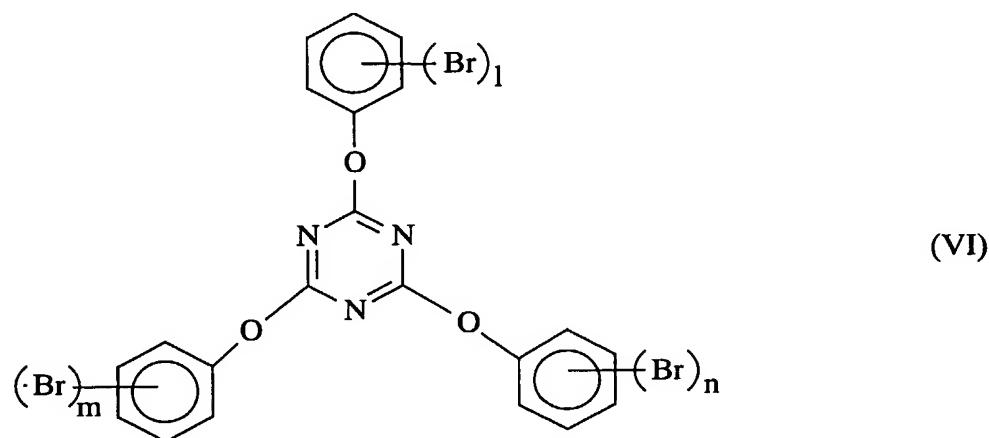
5 また、本発明においては、シリコーン重合体（D）に従来のカップリング剤を併用して表面処理した無機充填剤を用いてもよい。そのようなカップリング剤としてはシラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤等が用いられ、シラン系カップリング剤としては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等のアミノシラン系、カチオニックシラン系、ビニルシラン系、アクリルシラン系、メルカプトシラン系及びこれらの複合系が好適に用いられる。チタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリス（ジオクチルバイロホスフェート）チタネート等が好適に用いられる。これらカップリング剤は1種単独で又は2種類以上を所望の配合量で組み合せて用いることができる。

上記のカップリング剤とシリコーン重合体を併用する場合には、その割合には特に制限はないが、両方の特性を効率的に發揮させるためには、通常、カップリング剤：シリコーン重合体の重量比を0.001：1～1：0.001、好ましくは0.001：1～1：1とすることが好適である。

20 また、本発明における樹脂組成物には、必要に応じて難燃剤（G）、エポキシ樹脂（H）及び酸化防止剤（I）等の各種樹脂や添加剤を印刷配線板とした時の誘電特性や耐熱性等の特性を悪化させない範囲の配合量で併用して用いることができる。

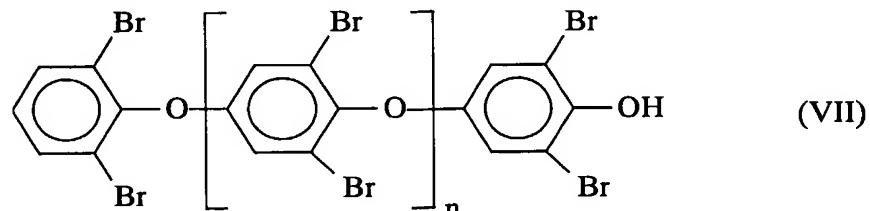
本発明において難燃剤（G）を配合する場合、難燃剤としては特に制限はない
25 が、特にシアネート化合物（A）との反応性を有する官能基を持たない難燃剤又はシアネート化合物（A）との反応性を有する難燃剤であっても、その難燃剤が分子量の大きいポリマーであり官能基がその末端のみにあるため官能基効果が小さくシアネート化合物との反応性が低い難燃剤が、硬化物とした時の誘電特性を悪化させずに耐燃性を付加できるため望ましい。例えば、1,2-ジプロモ-4

– (1, 2-ジブロモエチル) シクロヘキサン、テトラブロモシクロオクタン、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、下記式(VI)で表される臭素化トリフェニルシアヌレート、下記式(VII)で表される臭素化ポリフェニレンエーテル及び下記式(VIII)で表される臭素化ポリスチレン等の難燃剤が好適に用いられる。難燃剤の配合量は、シアネート化合物(A)、フェノール化合物(B)、必要において使用するポリフェニレンエーテル樹脂(C)及び必要に応じて使用するその他の配合剤を含む樹脂材料(無機充填剤を除く)の総量100重量部に対して5~80重量部とすることが好ましく、5~60重量部とすることがより好ましく、5~50重量部とすることが特に好ましい。難燃剤の配合量が5重量部未満では耐燃性が不十分となる傾向があり、80重量部を超えると硬化物とした時の耐熱性が低下する傾向がある。

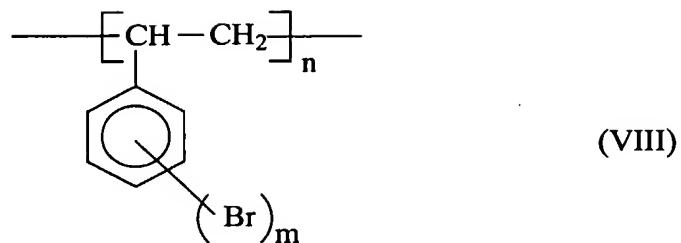


(式中、1, m及びnは1~5の整数を表す。)

15

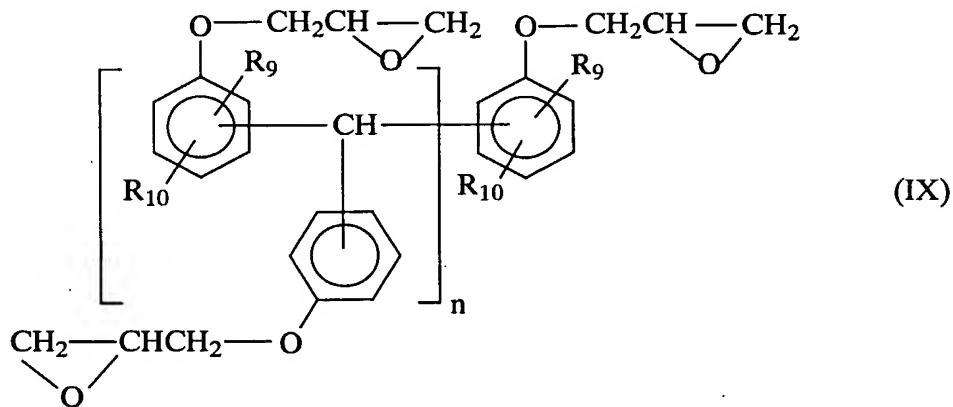


(式中、nは整数を表す。)



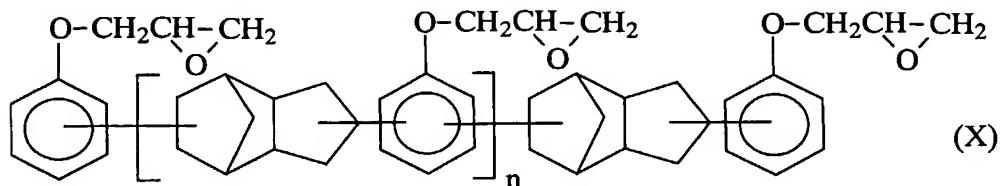
(式中、mは1～5の整数、nは整数を表す。)

5 本発明においてエポキシ樹脂（H）を配合する場合、エポキシ樹脂としては特に制限はないが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、アラルキレン骨格含有エポキシ樹脂、下記の式（IX）で表されるフェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂又は低級アルキル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂及び下記の式（X）で表されるジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂等が好適に用いられる。エポキシ樹脂の配合量は、特に限定するものではないが、シアネット化合物（A）のシアナト基1.0当量に対してエポキシ樹脂のグリシジル基を1.2当量以下で配合することが好ましい。より好ましくは1.0当量以下である。1.2当量を超えると高周波帯域での誘電特性が悪化する傾向にある。



(式中、R₉は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を、R₁₀は炭素数1～4のアルキル基をそれぞれ示す。nは1～7の平均値を示す。)

5



(式中、nは0又は整数を表す。)

また、本発明の樹脂組成物において酸化防止剤(I)を配合する場合、酸化防
止剤としてはフェノール系酸化防止剤又は硫黄有機化合物系酸化防止剤から選ば
れる酸化防止剤が用いられる。本発明者らは、上記の酸化防止剤を配合すること
により硬化物や積層板とした時の金属マイグレーションを抑制し、絶縁信頼性を
更に向上できるという知見を見出している。フェノール系酸化防止剤の具体例と
しては、ピロガロール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-tert-
-ブチル-4-メチルフェノールなどのモノフェノール系や、2, 2'-メチレ
ン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビ
ス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのビスフェノール系
及び、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6トリス(3, 5-ジ-tert-
-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3'
-5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]
メタンなどの高分子型フェノール系がある。硫黄有機化合物系酸化防止剤の具体
例としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネ
ート等がある。これらの酸化防止剤は単独で用いてもよいし、2種類以上を併用
してもよい。酸化防止剤の配合量は、シアネット化合物(A)及びフェノール化
合物(B)、必要に応じて使用するポリフェニレンエーテル樹脂(C)及び必要に
応じて使用する他の配合剤(無機充填剤を除く)の総量100重量部に対して0.
1～30重量部が好ましい。0.1重量部未満では絶縁特性の向上は見られず、

30重量部を越えると逆に絶縁特性は低下する傾向を示す。

本発明の樹脂組成物は、更にシアネート化合物（A）の反応を促進するため金属系反応触媒を配合してもよい。該金属系反応触媒は、シアネート化合物（A）とフェノール化合物（B）との硬化反応を促進するものであり、本発明で用いられるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー及びポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを製造する際の反応促進剤又は積層板を製造する際の硬化促進剤として用いられる。金属系反応触媒類としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛等の金属触媒類が用いられ、具体的には、2-エチルヘキサン酸塩やナフテン酸塩等の有機金属塩化合物及びアセチルアセトン錯体などの有機金属錯体として用いられる。フェノール変性シアネートエステルオリゴマー又はポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを製造する場合の反応促進剤と積層板を製造する際の硬化促進剤で同一の金属系反応触媒を単独で用いてもよく、又はそれぞれ別の二種類以上を用いてもよい。また、本発明における金属系反応触媒は、フェノール変性シアネートエステルオリゴマー又はポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを製造する際に反応促進剤及び硬化促進剤として必要な量を同時にまとめて配合してもよいし、フェノール変性シアネートエステルオリゴマー又はポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを製造する際に反応促進剤として反応の促進に必要な量を用い、反応終了後に硬化促進剤として残りの反応の促進に用いた促進剤又は別の金属系触媒を添加混合してもよい。

さらに、本発明においてエポキシ樹脂（H）を配合する場合は、グリシジル基の反応を促進させるような触媒機能を有する化合物を併用することもできる。具体的には、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、イミダゾール化合物、有機リン化合物、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩等が挙げられる。これらの化合物は一種類を用いてもよいし、二種類以上を用いてもよい。

本発明の樹脂組成物は加熱硬化させることにより誘電特性や耐熱性に優れた印刷配線板用の金属張積層板の製造に供せられる。すなわち、本発明の樹脂組成物又は本発明の樹脂組成物を溶剤に溶解又は分散したワニスをガラス布等の基材に

含浸した後、乾燥炉中等で通常80～200℃（溶剤を使用した場合は溶剤の揮発可能な温度以上）、好ましくは100～180℃の温度で、3～30分間、好ましくは3～15分間乾燥させることによってプリプレグが得られる。次いで、このプリプレグを複数枚重ね、その片面又は両面に金属箔を配置し加熱成形することによって両面又は片面の金属張積層板と製造することができる。

本発明の樹脂組成物をワニス化する場合は、溶剤は特に限定するものではないが、具体例としては、メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等のエステル系、N-メチルピロリドン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類等の溶剤が用いられる。これら上記の溶剤は一種類を用いてもよく、又は二種類以上を用いてもよいが、本発明におけるシリコーン重合体で処理した無機充填剤を用いる場合は、特にトルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類とアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類との混合系溶剤が、高い不揮発分濃度で低粘度のワニスが得られるため好ましい。

本発明の樹脂組成物をワニス化する場合、樹脂組成物を上記の溶剤に溶解又は分散させて、さらに必要に応じて難燃剤（G）、エポキシ樹脂（H）及び酸化防止剤（I）等の各種樹脂や添加剤を配合してワニスとしてもよい。

また、シリコーン重合体（D）を溶剤に溶解した処理液中に無機充填剤（E）を表面処理し、次いで、その表面処理した無機充填剤（F）が入った処理液に、シアネート化合物（A）若しくはフェノール変性シアネートオリゴマー及びフェノール化合物（B）を含む樹脂材料を配合してワニスとしてもよい。

さらに、シアネート化合物（A）若しくはフェノール変性シアネートオリゴマー及びフェノール化合物（B）を含む樹脂材料、さらに必要に応じて難燃剤（G）、エポキシ樹脂（H）及び酸化防止剤（I）等の各種樹脂や添加剤を溶剤に溶解又は分散させた後、この溶液又は分散液にシリコーン重合体（D）を溶剤に溶解し

た処理液中で表面処理した無機充填剤（F）が入った処理液を配合してワニスとしてもよい。

さらに、表面処理した無機充填剤（F）が入った処理液に、シアネート化合物（A）若しくはフェノール変性シアネートオリゴマー、フェノール化合物（B）、
5 及びポリフェニレンエーテル樹脂（C）を含む樹脂材料、又はポリフェニレンエーテル樹脂（C）の存在下で得たポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートオリゴマー及びフェノール化合物（B）を含む樹脂材料を、さらに必要に応じて難燃剤（G）、エポキシ樹脂（H）及び酸化防止剤（I）等の各種樹脂や添加剤を配合してワニスとしてもよい。

10 さらに、シアネート化合物（A）若しくはフェノール変性シアネートオリゴマー、フェノール化合物（B）及びポリフェニレンエーテル樹脂（C）を含む樹脂材料、又はポリフェニレンエーテル樹脂（C）の存在下で得たポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートオリゴマー及びフェノール化合物（B）を含む樹脂材料を、さらに必要に応じて難燃剤（G）、エポキシ樹脂（H）及び酸化防止剤（I）等の各種樹脂や添加剤を溶剤に溶解又は分散させた後、この溶液
15 又は分散液にシリコーン重合体（D）で表面処理した無機充填剤（F）又はシリコーン重合体（D）を溶剤に溶解した処理液中で表面処理した無機充填剤（F）が入った処理液を配合してワニスとしてもよい。

また、上記のフェノール変性シアネートオリゴマーは、シアネート化合物（A）とフェノール化合物（B）を溶剤中で反応させて得るフェノール変性シアネートオリゴマー溶液としてワニスの製造に用いてもよく、ポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートオリゴマーについても、ポリフェニレンエーテル樹脂（C）を溶剤に分散又は溶解させた溶液又は分散液中でシアネート化合物（A）とフェノール化合物（B）を反応させて得るポリフェニレンエーテル樹脂
25 含有フェノール変性シアネートオリゴマー溶液として用いてワニスの製造に用いてもよい。

一般に、高分子材料などの誘電特性は双極子の配向分極による影響が大きい。したがって、分子内の極性基を少なくすることにより低誘電率化が図れ、また極

性基の運動性を抑えることにより誘電正接を低くすることが可能である。シアネットエステル樹脂は、極性の強いシアナト基を有しているながら硬化時にはシアナト基を消費しながら、対称性かつ剛直なトリアジン構造を生成するため、熱硬化性樹脂としては低い比誘電率及び誘電正接の硬化物が得られるという特徴がある。

5 しかしながら、シアネットエステル樹脂単独の硬化反応においては、シアネットエステル樹脂中のすべてのシアナト基が反応してトリアジン構造を生成することは不可能であり、硬化反応の進行に伴って反応系が流動性を失い未反応のシアナト基として系内に残存することになる。その結果、これまで本來の硬化物より比誘電率や誘電正接の高い硬化物しか得られなかつた。また、シアネットエステル樹脂単独の硬化反応で得られる樹脂硬化物は硬く脆いため加工性が劣つたり極性の高いシアナト基が残存し吸水率が大きくなるため吸湿時の耐熱性に問題があつた。

そこで、シアネットエステル樹脂にエポキシ樹脂、多価フェノール化合物、イミド類等を併用するといった方法により加工性や吸湿時の耐熱性の改良が図られているが、これらの方法では、シアナト基との反応によりトリアジン環以外の極性が高い構造物が生成したり、硬化反応の進行に伴って反応系が流動性を失い反応しきれない未反応の官能基（シアナト基、グリシジル基、水酸基、イミド基等）が残存しやすくなるため誘電特性が悪化し、この傾向は 1 GHz を超えるような高周波帯域でさらに顕著となる。なお、多価フェノール化合物を併用する場合、
20 加工性の改良は図ることが可能であるが、樹脂の保存安定性（ポットライフ）が著しく低下する。また、硬化時の急激な反応により樹脂の流動性が著しく失われるためトリアジン環を効率良く形成できないだけでなく、シアナト基や多価フェノール類の水酸基が未反応基として残り易いため誘電特性をかえって悪化させる。

これに対して、本発明の樹脂組成物では、シアネット化合物と特に一価のフェノール化合物を適正量配合することで効率的にトリアジン環を形成させることができ、かつ未反応として残るシアナト基をイミドカーボネート化してその極性を減じることにより硬化物の比誘電率と誘電正接を低下させようとしたものである。これに加えて、本発明者らは、シアネット化合物とフェノール化合物の反応ではトリアジン環の構成成分にフェノール類に由来する構造となるトリアジン環が形

成することを見出した。通常のシアネートエステル樹脂単独の硬化反応では、トリアジン環が常に3個のシアナト基を有しているため、反応が進行するに従い、トリアジン環は必ず架橋点になる。これに対して、本発明によるシアネート化合物と一価のフェノール化合物を配合した樹脂組成物又はフェノール変性シアネートエステルオリゴマーを配合した樹脂組成物では、配合した一価フェノール化合物の1又は2分子がトリアジン環の構成成分として取り込まれるため、トリアジン環から伸びているシアナト基が1個または2個となるためトリアジン環は架橋点にはならない。すなわち、通常のシアネートエステル単独系の硬化物と比べて架橋点間分子量が大きく、架橋密度が小さいという特徴がある硬化物となる。

この硬化反応によれば、架橋点間分子量が大きいことにより反応が進行しても粘度の上昇が少なく、反応系が流動性を失うまでの時間が長くなるため、シアナト基の反応性が高くなり効率的にトリアジン環を形成できる。したがって結果的に硬化物内に未反応として残存するシアナト基が減少し、誘電特性の良好な硬化物を得ることが可能となった。これらの目的で用いるフェノール化合物としては、シアナト基との反応性が高く、また単官能で比較的低分子量でありかつシアネートエステル樹脂との相溶性が良い一価のフェノール化合物が適していると考えられ、本発明において先に説明した好適なフェノール化合物（B）は、このような理由によって選ばれた化合物である。

従来、シアネートエステルの三量化反応（トリアジン環の生成）の助触媒として、ノニルフェノール等のフェノール化合物はシアネート類エステル1当量に対して0.005～0.01当量程度用いられていた。しかし、配合量が触媒量であったため上記のような未反応のシアナト基と反応し低極性化するという効果は認められなかった。しかるに本発明者らがフェノール化合物の配合量について検討した結果、フェノール化合物を従来よりも多量に配合することにより硬化物の比誘電率と誘電正接が低下することを認め、かつ本発明において先に説明した好適な一価フェノール化合物を用いれば、配合量が増えることによる耐熱性の低下も抑制できることを見出した。そのため本発明の方法によれば、これまでのシアネートエステル樹脂単独の硬化物や、従来のエポキシ樹脂や多価フェノール化合物及びイミド等を配合した樹脂の硬化物よりも比誘電率と誘電正接の低い硬化物

が得られるようになった。

さらに、本発明の樹脂組成物において、誘電特性が良好な熱可塑性樹脂であるポリフェニレンエーテル樹脂を配合した場合に、更なる誘電特性の向上を図ることが可能となる。シアネートエステル樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂とは本来非相溶系であり均一な樹脂を得ることが困難である。本発明の樹脂組成物では硬化させる時及びポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートオリゴマーを製造する際、一方の成分であるポリマー類（ここでは、ポリフェニレンエーテル樹脂）の存在下で、もう片方の成分（硬化成分）の架橋反応をさせる、いわゆる“セミIPN化”して均一な樹脂を得ている。この際の相容化（均一化）は、それぞれの成分が化学的結合を形成するのではなく、片方の樹脂成分がポリマーの分子鎖に絡み合いながらオリゴマー化し、最終的に相容した樹脂として存在すると考えられる。このようなIPN化の場合、架橋成分はポリマーの分子鎖に絡み易いように反応が進行することが有効と考えられ、この点において、本発明のフェノール変性シアネートエステル樹脂は、先に述べたように架橋点間の分子鎖が長い（架橋点間分子量が大きい）ために、架橋成分（フェノール変性シアネートエステル樹脂）とポリマー成分（ポリフェニレンエーテル樹脂）が絡み合い易くなっているため、シアネートエステル単独の硬化系に比べてポリフェニレンエーテル樹脂との相容性が向上することを見出している（通常のシアネートエステル樹脂単独の硬化の場合では、トリアジン環が短い分子鎖毎に“節”的に出現するためにポリマー鎖に絡み難くなっている）。

また、本発明の樹脂組成物には、必須成分としてシリコーン重合体で表面処理した無機充填剤が配合されている場合、これを用いて作製された積層板や印刷配線板中の無機充填剤と樹脂材料との界面には、従来のカップリング剤等による薄くてリジッドな表面処理剤層ではなく、3次元架橋シリコーン重合体が形成するクッション的な役割を果たす表面処理剤層が無機充填剤の表面を十分覆う形態で形成されている。したがって、従来のカップリング剤を用いるよりも無機充填剤が凝集しにくく樹脂中に均一に分散され、かつこの表面処理剤層が無機充填剤と樹脂材料との界面に発生する歪みを緩和させるため、樹脂が本来有している優れた接着性を引き出す機能を果たしている。その結果、本発明の樹脂組成物を用い

て作製された積層板や印刷配線板は、優れた低吸水特性やドリル加工性及び高い絶縁信頼性を発現することができる。

さらに、高分子量ポリマーであるポリフェニレンエーテルを含有する樹脂組成物をワニス化する場合、通常、高い不揮発分濃度でかつ低粘度のワニスの製造が困難であり、溶剂量の多いワニスしか得られないという課題がある（不揮発分濃度を高くすると、常温では固化（グリース化）してしまう）。不揮発分濃度が低いワニスを用いてガラス布等の基材に塗工する場合、プリプレグの外観が低下することやプリプレグ中の残存溶媒量が増加するため、積層板とした時の耐熱性が低下するという問題やガラス布等の基材への樹脂付着量を高くできないため所望の樹脂分及び厚みのプリプレグが得られないという問題が発生する。しかし、本発明の樹脂組成物においては、シリコーン重合体を構成するシロキサン単位の種類により樹脂材料や溶剤の特性に合わせたシリコーン重合体の疎水性（親水性）を制御できる。したがって、このシリコーン重合体で処理した無機充填剤を用いることによって、充填剤表面に形成されたシリコーン重合体が樹脂材料／溶剤、樹脂材料／充填剤及び充填剤／溶剤間の相互作用力（界面張力）を適切に制御できる働きを果たすため、ワニスは不揮発分濃度を高くでき塗工等に適切な粘度のワニスが得られるという利点がある。

また、本発明において、十分な量のフェノール化合物を使用することにより、硬化物の誘電率と誘電正接が低下することを認め、かつ前記した一価フェノール化合物を用いれば、配合量が増えることによる耐熱性の低下も抑制でき、しかも、プリプレグ使用時に発泡等の問題がない。

以下、具体例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

25 (実施例 1)

(シアネット樹脂溶液の調製)

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた2リットルの4つ口セパラブルフラスコに、トルエン231g、2, 2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパン（商品名：Arocy B-10, 旭チバ社製）500gとp-tetrabutilフェノ-

ル（関東化学社製）37.7 g を投入し、溶解確認後、液温を110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン（和光純薬工業社製）0.13 g を配合して2時間加熱反応させて2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンの転化率が約50%となるようなフェノール変性シアネートオリゴマー溶液を合成
5 して、これをシアネート樹脂溶液とした。(2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンの転化率は51%であり、これはゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(機種:ポンプ;日立製作所社製L-6200, RI検出器;L-
3300, カラム:東ソー社製TSKgel-G4000H及びG2000H)、溶媒:THF, 濃度:1%。以下同じ。)で確認した。また同時に、p-tert-
10 -ブチルフェノールの溶出ピークが消失していることを確認した。以下同じ。)

(シリコーン重合体処理無機充填剤の調製)

次に、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた200ミリリットルの4つ口フラスコに、テトラメトキシシラン16 g 及びメタノール24 gを入れ、酢酸0.21 g 及び蒸留水4.0 gを添加し、50℃で8時間攪拌して、シロキサン単位の重合度が20(前述のGPCによる数平均分子量から算出、以下同じ。)のシリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体は、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び/又はシラノール基を有するものである。得られたシリコーン重合体含有溶液を温度計、冷却管、攪拌装置を備えた5リットルの4つ口セパラブルフラスコに入れ、さらにメチルエチルケトン371 gと無機充填剤と
15 してシリカ(平均粒径:0.5 μm)915 gを配合した後、80℃で1時間攪拌して、シリコーン重合体で表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。
20

(樹脂ワニスの調製)

次いで、上記の無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液を配合し、65℃で1時間攪拌して溶解及び分散させた。室温まで冷却後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛(和光純薬工業社製)0.06 gとメチルエチルケトン161 gを配合して不揮発分濃度約65%の樹脂ワニスを調製した。

(実施例2)

(シアネート樹脂溶液の調製)

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた2リットルの4つ口セパラブルフラスコに、トルエン273g、ビス（3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル）メタン（商品名：A r o c y M-10, 旭チバ社製）500gとp-tert-オクチルフェノール40.1gを投入し、溶解確認後、液温を110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸コバルト0.25gを配合して2時間加熱反応させてフェノール変性シアネートオリゴマー溶液を合成した（ビス（3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル）メタンの転化率は50%）。この合成溶液に難燃剤として臭素化ポリスチレン（商品名：P D B S - 8 0, グレートレイクス社製）を97g配合してシアネート樹脂溶液を得た。

10 (シリコーン重合体処理無機充填剤の調製)

次に、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた200ミリリットルの4つ口フラスコに、トリメトキシメチルシラン21g及びメタノール31gを入れ、酢酸0.19g及び蒸留水5.3gを添加し、50℃で8時間攪拌して、シロキサン単位の重合度が15のシリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体は、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び／又はシラノール基を有するものである。得られたシリコーン重合体含有溶液を温度計、冷却管、攪拌装置を備えた5リットルの4つ口セパラブルフラスコに入れ、さらにメチルエチルケトン464gと無機充填剤として実施例1で用いたシリカ1148gを配合した後、80℃で1時間攪拌して、シリコーン重合体で表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

20 (樹脂ワニスの調製)

次いで、上記の無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液を配合し、65℃で1時間攪拌して溶解及び分散させた。室温まで冷却後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛0.06gとメチルエチルケトン199gを配合して不揮発分濃度約65%の樹脂ワニスを調製した。

(実施例3)

(シアネート樹脂溶液の調製)

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた2リットルの4つ口セパラブルフラスコに、

トルエン 263 g と α , α' -ビス(4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン(商品名: RTX-366, 旭チバ社製) 500 g と p-t e r t-オクチルフェノール 10.4 g を投入し、溶解確認後、液温を 110℃に保つた後で反応促進剤としてナフテン酸鉄(関東化学社製) 0.15 g を配合して 2 時間加熱反応させてフェノール変性シアネートオリゴマー溶液を合成した(α , α' -ビス(4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンの転化率は 49%)。この合成溶液に臭素化ポリフェニレンエーテル(商品名: PO-64P, グレートレイクス社製)を 103 g 配合してシアネート樹脂溶液を得た。

(シリコーン重合体処理無機充填剤の調製)

次に、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 200 ミリリットルの 4 つ口フラスコに、ジメトキシジメチルシラン 6.5 g、トリメトキシメチルシラン 13 g 及びメタノール 29 g を入れ、酢酸 0.23 g 及び蒸留水 4.9 g を添加し、50℃で 8 時間攪拌して、シロキサン単位の重合度が 18 のシリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体は、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び/又はシラノール基を有するものである。得られたシリコーン重合体含有溶液を温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 5 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに入れ、さらにメチルエチルケトン 520 g と無機充填剤として実施例 1 で用いたシリカ 1272 g を配合した後、80℃で 1 時間攪拌して、シリコーン重合体で表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

(樹脂ワニスの調製)

次いで、上記の無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液を配合し、65℃で 1 時間攪拌して溶解及び分散させた。室温まで冷却後、p-t e r t-アミルフェノール(東京化成工業社製) 22.7 g と硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.06 g とメチルエチルケトン 222 g を配合して不揮発分濃度約 65% の樹脂ワニスを調製した。

(実施例 4)

(シアネート樹脂溶液の調製)

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 2 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、

トルエン 254 g と 2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン 500 g と
p-(α -クミル)フェノール(東京化成工業社製) 11.4 g を投入し、溶解
確認後、液温を 110°C に保った後で反応促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.13
g を配合して 3 時間加熱反応させてフェノール変性シアネートオリゴマー溶液を
5 合成した(2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンの転化率は 50 %)。この合成溶液に難燃剤として臭素化トリフェニルシアヌレート(商品名: ピロガード SR-245, 第一工業製薬社製)を 82 g 配合してシアネート樹脂溶液を得た。

(シリコーン重合体処理無機充填剤の調製)

10 次に、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 200 ミリリットルの 4 つ口フラスコに、ジメトキシジメチルシラン 10 g、テトラメトキシシラン 12 g 及びメタノール 33 g を入れ、酢酸 0.3 g 及び蒸留水 5.7 g を添加し、50°C で 8 時間攪拌して、シロキサン単位の重合度が 28 のシリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体は、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び
15 ノ又はシラノール基を有するものである。得られたシリコーン重合体含有溶液を温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 5 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに入れ、さらにメチルエチルケトン 443 g と無機充填剤として実施例 1 で用いたシリカ 1102 g を配合した後、80°C で 1 時間攪拌して、シリコーン重合体で表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

20 (樹脂ワニスの調製)

次いで、上記の無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液を配合し、65°C で 1 時間攪拌して溶解及び分散させた。室温まで冷却後、p-(α -クミル)フェノール 19.0 g と硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.06 g とメチルエチルケトン 200 g を配合して不揮発分濃度約 65 % の樹脂ワニスを
25 調製した。

(実施例 5)

(シアネート樹脂溶液の調製)

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 2 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、

トルエン 262 g とビス（3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル）メタン 500 g と p-tert-アミルフェノール（東京化成工業社製）31.9 g を投入し、溶解確認後、液温を 110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン 0.13 g を配合して 2 時間加熱反応させてフェノール変性シアネートオリゴマー溶液を合成した（ビス（3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル）メタンの転化率は 49%）。この合成溶液に難燃剤としてビス（トリブロモフェノキシ）エタン（商品名：FF-680, グレートレイクス社製）を 79 g 配合してシアネート樹脂溶液を得た。

（シリコーン重合体処理無機充填剤の調製）

10 次に、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 200 ミリリットルの 4 つ口フラスコに、トリメトキシメチルシラン 6.5 g、テトラメトキシシラン 8 g 及びメタノール 21 g を入れ、酢酸 0.16 g 及び蒸留水 3.6 g を添加し、50℃で 8 時間攪拌して、シロキサン単位の重合度が 22 のシリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体は、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び／又はシラノール基を有するものである。得られたシリコーン重合体含有溶液を温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 5 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに入れ、さらにメチルエチルケトン 413 g と無機充填剤として実施例 1 で用いたシリカ 1008 g を配合した後、80℃で 1 時間攪拌して、シリコーン重合体で表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

20 （樹脂ワニスの調製）

次いで、上記の無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液を配合し、65℃で 1 時間攪拌して溶解及び分散させた。室温まで冷却後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.06 g とメチルエチルケトン 179 g を配合して不揮発分濃度約 65% の樹脂ワニスを調製した。

25

（実施例 6）

（シアネート樹脂溶液の調製）

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 2 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 175 g と 2, 2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパン 400 g と

p-t-e-r-t-ブチルフェノール 8.6 g を投入し、溶解確認後、液温を 110℃ に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン 0.1 g を配合して 3 時間加熱反応させてフェノール変性シアネートオリゴマー溶液を合成して (2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンの転化率は 52%)、これをシアネート樹脂
5 溶液とした。

(シリコーン重合体処理無機充填剤の調製)

次に、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 200 ミリリットルの 4 つ口フラスコに、ジメトキシジメチルシラン 10 g、トリメトキシメチルシラン 10 g、テトラメトキシシラン 20 g 及びメタノール 59 g を入れ、酢酸 0.51 g 及び蒸留水 10 g を添加し、50℃ で 8 時間攪拌して、シロキサン単位の重合度が 23 のシリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体は、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び／又はシラノール基を有するものである。得られたシリコーン重合体含有溶液を温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 5 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに入れ、さらにメチルエチルケトン 1282 g と無機充填剤としてチタン酸ストロンチウム（平均粒径：1.0 μm）3120 g を配合した後、80℃ で 1 時間攪拌して、シリコーン重合体で表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

(樹脂ワニスの調製)

次いで、上記の無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液とエポキシ樹脂として臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（商品名：ESB 400T、住友化学工業社製）460 g を配合し、65℃ で 1 時間攪拌して溶解及び分散させた。室温まで冷却後、p-(α-クミル)フェノール 21.9 g と硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.05 g とメチルエチルケトン 652 g を配合して不揮発分濃度約 65% の樹脂ワニスを調製した。

25

(実施例 7)

(シアネート樹脂溶液の調製)

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 2 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 177 g と 2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-1, 1, 1, 3,

3, 3-ヘキサフルオロプロパン（商品名：A r o c y F-10, 旭チバ社製）400 g と p - t e r t - オクチルフェノール 12.8 g を投入し、溶解確認後、液温を 110 ℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン 0.1 g を配合して 3 時間加熱反応させてフェノール変性シアネートオリゴマー溶液を合成して（2, 2-ビス（4-シアナトフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンの転化率は 50 %）、これをシアネート樹脂溶液とした。

5 (シリコーン重合体処理無機充填剤の調製)

実施例 1 と同様にして得たシリコーン重合体含有溶液 33.2 g を温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 5 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに入れ、さらに 10 シラン系カップリング剤としてヤーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：A-187, 日本ユニカ社製）6 g を加え（シリコーン重合体：A-187 = 2 : 1 重量比）、次いで、メチルエチルケトン 555 g と無機充填剤として実施例 1 で用いたシリカ 1331 g を配合した後、80 ℃で 1 時間攪拌して、シリコーン重合体で表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

15 (樹脂ワニスの調製)

次いで、上記の無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液とエポキシ樹脂としてジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂（商品名：HP-7200, 大日本インキ化学工業社製）266 g を配合し、65 ℃で 1 時間攪拌して溶解及び分散させた。室温まで冷却後、p - t e r t - オクチルフェノール 21.4 g と硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.05 g とメチルエチルケトン 348 g を配合して不揮発分濃度約 65 % の樹脂ワニスを調製した。

(実施例 8)

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 2 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに 25 実施例 1 と同様にして調製したシアネート樹脂溶液とメチルエチルケトン 532 g を配合し 65 ℃で 1 時間攪拌して溶解させた。次いで、実施例 1 と同様にして調製したシリコーン重合体含有溶液を入れ、30 分間攪拌した後、無機充填剤として実施例 1 で用いたシリカ 915 g を配合し 1 時間攪拌して分散させた。室温まで冷却後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.06 g を配合して不揮発分濃

度約65%の樹脂ワニスを調製した。

(実施例9)

(シアネート樹脂溶液の調製)

5 温度計、冷却管、攪拌装置を備えた3リットルの4つ口セパラブルフラスコに、トルエン172g、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン(商品名: Arocy B-10, 旭チバ社製)400gとp-tert-ブチルフェノール(関東化学社製)30.2gを投入し、溶解確認後、液温を110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン(和光純薬工業社製)0.1gを配合
10 して1時間加熱反応させてフェノール変性シアネートオリゴマー溶液を合成した(2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンの転化率は41%であり、これは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(機種:ポンプ;日立製作所社製L-6200, RI検出器;L-3300, カラム:東ソー社製)T SKgel-G4000H及びG2000H, 溶媒:THF, 濃度:1%。以下同じ。)で確認した。また、p-tert-ブチルフェノールの溶出ピークが消失していることを確認した。以下同じ。)。この合成溶液に、トルエン442gに320gのポリフェニレンエーテル樹脂(商品名:PKN4752, 日本GE社製)を90℃で加熱溶解した溶液を配合してシアネート樹脂溶液を得た。

(シリコーン重合体処理無機充填剤の調製)

20 次に、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた200ミリリットルの4つ口フラスコに、テトラメトキシシラン22g及びメタノール33gを入れ、酢酸0.29g及び蒸留水5.6gを添加し、50℃で8時間攪拌して、シロキサン単位の重合度が20(前述のGPCによる数平均分子量から算出。以下同じ。)のシリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体は、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び/又はシラノール基を有するものである。得られたシリコーン重合体含有溶液を温度計、冷却管、攪拌装置を備えた5リットルの4つ口セパラブルフラスコに入れ、さらにメチルエチルケトン518gと無機充填剤としてシリカ(平均粒径:0.5μm)1275gを配合した後、80℃で1時間攪拌して、シリコーン重合体で表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

(樹脂ワニスの調製)

次いで、この無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液を配合し、65℃で1時間攪拌して溶解及び分散させた。室温まで冷却後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛（和光純薬工業社製）0.05gとメチルエチルケトン5506gを配合して不揮発分濃度約56%の樹脂ワニスを調製した。

(実施例10)

(シアネート樹脂溶液の調製)

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた3リットルの4つ口セパラブルフラスコに、トルエン293g、ビス（3,5-ジメチル-4-シアネートフェニル）メタン（商品名：Arocy M-10, 旭チバ社製）400gとp-tert-オクチルフェノール（和光純薬工業社製）32.1gを投入し、溶解確認後、液温を110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸コバルト（和光純薬工業社製）0.15gを配合して1時間加熱反応させてフェノール変性シアネートオリゴマー溶液を合成した（ビス（3,5-ジメチル-4-シアネートフェニル）メタンの転化率は40%）。この合成溶液に、トルエン414gに300gのポリフェニレンエーテル樹脂（PKN4752）を90℃で加熱溶解した溶液と難燃剤として臭素化ポリスチレン（商品名：PDBS-80, グレートレイクス社製）を132g配合してシアネート樹脂溶液を得た。

(シリコーン重合体処理無機充填剤の調製)

次に、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた200ミリリットルの4つ口フラスコに、トリメトキシメチルシラン29g及びメタノール43gを入れ、酢酸0.26g及び蒸留水7.2gを添加し、50℃で8時間攪拌して、シロキサン単位の重合度が15のシリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体は、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び／又はシラノール基を有するものである。得られたシリコーン重合体含有溶液を温度計、冷却管、攪拌装置を備えた5リットルの4つ口セパラブルフラスコに入れ、さらにメチルエチルケトン629gと無機充填剤として実施例9で用いたシリカ1556gを配合した後、80℃で1時間攪拌して、シリコーン重合体で表面処理した無機充填剤入り処理

液を得た。

(樹脂ワニスの調製)

次いで、この無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液を配合し、65°Cで1時間攪拌して溶解及び分散させた。室温まで冷却後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛0.05gとメチルエチルケトン538gを配合して不揮発分濃度約57%の樹脂ワニスを調製した。

(実施例11)

(シアネート樹脂溶液の調製)

10 温度計、冷却管、攪拌装置を備えた3リットルの4つ口セパラブルフラスコに、トルエン550gとポリフェニレンエーテル樹脂(PKN4752)255gを投入し、90°Cで加熱攪拌し溶解した。この溶液に α , α' -ビス(4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン(商品名:RTX-366, 旭チバ社製)300gとp-tert-オクチルフェノール6.2gを投入し、溶解確認後、液温を110°Cに保った後で反応促進剤としてナフテン酸鉄(関東化学社製)0.1gを配合して1時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートオリゴマー溶液を合成した(α , α' -ビス(4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンの転化率は39%)。この合成溶液に難燃剤として臭素化ポリフェニレンエーテル(商品名:PO-64P, グレートレイクス社製)を111g配合してシアネート樹脂溶液を得た。

(シリコーン重合体処理無機充填剤の調製)

次に、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた200ミリリットルの4つ口フラスコに、ジメトキシジメチルシラン7g、トリメトキシメチルシラン14g及びメタノール32gを入れ、酢酸0.25g及び蒸留水5.3gを添加し、50°Cで8時間攪拌して、シロキサン単位の重合度が18のシリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体は、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び/又はシラノール基を有するものである。得られたシリコーン重合体含有溶液を温度計、冷却管、攪拌装置を備えた5リットルの4つ口セパラブルフラスコに入れ、さらにメチルエチルケトン560gと無機充填剤として実施例9で用いた

シリカ 1 3 7 1 g を配合した後、80℃で1時間攪拌して、シリコーン重合体で表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

(樹脂ワニスの調製)

次いで、この無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液を配合し、65℃で1時間攪拌して溶解及び分散させた。室温まで冷却後、p-tetrahydroxymethylphenol (東京化成工業社製) 13.6 g と硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.04 g とメチルエチルケトン 624 g を配合して不揮発分濃度約 5.4 % の樹脂ワニスを調製した。

10 (実施例 12)

(シアネート樹脂溶液の調製)

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 766 g とポリフェニレンエーテル樹脂 (PKN 4752) 400 g を投入し、90℃で加熱攪拌し溶解した。この溶液に 2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) プロパン 400 g と p-(α -クミル) フェノール (東京化成工業社製) 9.2 g を投入し、溶解確認後、液温を 110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.1 g を配合して 2 時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートオリゴマー溶液を合成した (2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) プロパンの転化率は 40 %)。この合成溶液に難燃剤として臭素化トリフェニルシアヌレート (商品名: ピロガード SR-245, 第一工業製薬社製) を 127 g 配合してシアネート樹脂溶液を得た。

(シリコーン重合体処理無機充填剤の調製)

次に、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 200 ミリリットルの 4 つ口フラスコに、ジメトキシジメチルシラン 16 g、テトラメトキシシラン 19 g 及びメタノール 52 gを入れ、酢酸 0.46 g 及び蒸留水 8.8 g を添加し、50℃で 8 時間攪拌して、シロキサン単位の重合度が 28 のシリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体は、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び/又はシラノール基を有するものである。得られたシリコーン重合体含有溶液を温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 5 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに

入れ、さらにメチルエチルケトン 688 g と無機充填剤として実施例 9 で用いたシリカ 1713 g を配合した後、80°C で 1 時間攪拌して、シリコーン重合体で表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

(樹脂ワニスの調製)

5 次いで、この無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液を配合し、65°C で 1 時間攪拌して溶解及び分散させた。室温まで冷却後、p-(α -クミル)フェノール 15.3 g と硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.05 g とメチルエチルケトン 606 g を配合して不揮発分濃度約 56% の樹脂ワニスを調製した。

10

(実施例 13)

(シアネート樹脂溶液の調製)

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 775 g とポリフェニレンエーテル樹脂 (PKN 4752) 400 g を投入し、90°C で加熱攪拌し溶解した。この溶液にビス (3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル) メタン 400 g と p-tert-アミルフェノール (東京化成工業社製) 25.6 g を投入し、溶解確認後、液温を 110°C に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン 0.1 g を配合して 2 時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートオリゴマー溶液を合成した (ビス (3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル) メタンの転化率は 38%)。この合成溶液に難燃剤としてビス(トリブロモフェノキシ)エタン (商品名: FF-680, グレートレイクス社製) を 122 g 配合してシアネート樹脂溶液を得た。

(シリコーン重合体処理無機充填剤の調製)

25 次に、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 200 ミリリットルの 4 つ口フラスコに、トリメトキシメチルシラン 10 g、テトラメトキシシラン 12 g 及びメタノール 33 g を入れ、酢酸 0.25 g 及び蒸留水 5.6 g を添加し、50°C で 8 時間攪拌して、シロキサン単位の重合度が 22 のシリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体は、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及

び／又はシラノール基を有するものである。得られたシリコーン重合体含有溶液を温度計、冷却管、攪拌装置を備えた5リットルの4つ口セパラブルフラスコに入れ、さらにメチルエチルケトン641gと無機充填剤として実施例9で用いたシリカ1563gを配合した後、80℃で1時間攪拌して、シリコーン重合体で表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

5 (樹脂ワニスの調製)

次いで、この無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液を配合し、65℃で1時間攪拌して溶解及び分散させた。室温まで冷却後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛0.05gとメチルエチルケトン618gを配合して不揮発分濃度約55%の樹脂ワニスを調製した。

(実施例14)

(シアネート樹脂溶液の調製)

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた3リットルの4つ口セパラブルフラスコに、トルエン454gとポリフェニレンエーテル樹脂(PKN4752)300gを投入し、90℃で加熱攪拌し溶解した。この溶液に2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン250gとp-tert-ブチルフェノール5.4gを投入し、溶解確認後、液温を110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン0.06gを配合して2時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートオリゴマー溶液を合成して(2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンの転化率は41%)、これをシアネート樹脂溶液とした。

(シリコーン重合体処理無機充填剤の調製)

次に、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた200ミリリットルの4つ口フラスコに、ジメトキシジメチルシラン10g、トリメトキシメチルシラン10g、テトラメトキシシラン20g及びメタノール59gを入れ、酢酸0.51g及び蒸留水10gを添加し、50℃で8時間攪拌して、シロキサン単位の重合度が23のシリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体は、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び／又はシラノール基を有するものである。得られたシリコーン重合体含有溶液を温度計、冷却管、攪拌装置を備えた5リット

ルの4つ口セパラブルフラスコに入れ、さらにメチルエチルケトン1234gと無機充填剤としてチタン酸ストロンチウム（平均粒径：1.0μm）2999gを配合した後、80℃で1時間攪拌して、シリコーン重合体で表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

5 (樹脂ワニスの調製)

次いで、この無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液とエポキシ樹脂として臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名：ESB 400T, 住友化学工業社製）288gを配合し、65℃で1時間攪拌して溶解及び分散させた。室温まで冷却後、p-（ α -クミル）フェノール13.7gと硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛0.03gとメチルエチルケトン531gを配合して不揮発分濃度約63%の樹脂ワニスを調製した。

(実施例15)

(シアネート樹脂溶液の調製)

15 温度計、冷却管、攪拌装置を備えた3リットルの4つ口セパラブルフラスコに、トルエン536gとポリフェニレンエーテル樹脂（PKN 4752）345gを投入し、90℃で加熱攪拌し溶解した。この溶液に2,2-ビス（4-シアナトフェニル）-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパン（商品名：Acry F-10, 旭チバ社製）300gとp-tert-オクチルフェノール9.6gを投入し、溶解確認後、液温を110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン0.08gを配合して2時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートオリゴマー溶液を合成して（2,2-ビス（4-シアナトフェニル）-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパンの転化率の39%）、これをシアネート樹脂溶液とした。

25 (シリコーン重合体処理無機充填剤の調製)

実施例9と同様にして得たシリコーン重合体含有溶液41.3gを温度計、冷却管、攪拌装置を備えた5リットルの4つ口セパラブルフラスコに入れ、さらにシラン系カップリング剤としてアグリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：A-187, 日本ユニカ社製）7.5gを加え（シリコーン重合体：

A-187=2:1重量比)、次いで、メチルエチルケトン689gと無機充填剤として実施例9で用いたシリカ654gを配合した後、80℃で1時間攪拌して、シリコーン重合体で表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

(樹脂ワニスの調製)

5 次いで、この無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液とエポキシ樹脂としてジシクロペニタジエン骨格含有エポキシ樹脂(商品名:HP-7200, 大日本インキ化学工業社製)200gを配合し、65℃で1時間攪拌して溶解及び分散させた。室温まで冷却後、p-t e r t -オクチルフェノール16.1gと硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛0.04gとメチルエチルケトン1442gを配合して不揮発分濃度約60%の樹脂ワニスを調製した。

(実施例16)

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた5リットルの4つロセパラブルフラスコに、実施例9と同様にして調製したシアネート樹脂溶液とメチルエチルケトン102.4gを配合し65℃で1時間攪拌して溶解させた。次いで、実施例9と同様にして調製したシリコーン重合体含有溶液を、30分間攪拌した後、無機充填剤として実施例9で用いたシリカ1275gを配合し1時間攪拌して分散させた。室温まで冷却後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛0.05gを配合して不揮発分濃度約56%の樹脂ワニスを調製した。

20

(比較例1)

実施例1と同様にして得たシアネート樹脂溶液にメチルエチルケトン551gと無機充填剤として実施例1で用いたシリカ915gを配合し、65℃で1時間攪拌した後冷却した。その後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛0.06gを配合し、不揮発分濃度約65%の樹脂ワニスを調製した。

(比較例2)

市販の2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンのオリゴマー(商品名:Acrocy B-30, 旭チバ社製)500gをトルエン214gに溶解した溶

液に、メチルエチルケトン 512 g と無機充填剤として実施例 1 で用いたシリカ 850 g を配合し、65℃で1時間攪拌した後冷却した。その後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.18 g を配合し、不揮発分濃度約 65% の樹脂ワニスを調製した。

5

(比較例 3)

市販の 2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンのオリゴマー 500 g と 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール A, 三井化学社製) 28.2 g をトルエン 226 g に溶解してシアネート樹脂溶液を得た。

10 次に、シリコーン重合体含有溶液の代わりに、シラン系カップリング剤である γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(商品名: A-187, 日本ユニカ社製) 16 g を用いて調製したカップリング剤含有溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてカップリング剤で表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

15 次いで、この無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液とメチルエチルケトン 158 g を配合し、65℃で1時間攪拌した後冷却した。その後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.18 g を配合し、不揮発分濃度約 65% の樹脂ワニスを調製した。

(比較例 4)

20 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの代わりにフェノールノボラック(商品名: HP 850 N, 日立化成工業社製) 26.2 g を使用した以外は比較例 3 と同様にしてシアネート樹脂溶液を得た。

25 次に、シラン系カップリング剤の代わりに、エポキシ変性シリコーンオイル(商品名: KF-101, 信越化学工業社製) 16 g を使用した以外は、比較例 3 と同様にしてエポキシ変性シリコーンオイルで表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

次いで、この無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液とメチルエチルケトン 158 g を配合し、65℃で1時間攪拌した後冷却した。その後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.18 g を配合し、不揮発分濃度約 65%

の樹脂ワニスを調製した。

(比較例 5)

実施例 9 と同様にして得たシアネート樹脂溶液にメチルエチルケトン 1044
5 g と無機充填剤として実施例 9 で用いたシリカ 1275 g を配合し、65℃で 1 時間攪拌した後冷却した。しかし、室温付近で溶液が著しく増粘した後、固化(グリース状)したため、トルエン 1258 g をさらに添加して攪拌溶解した。その後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.05 g を配合し、不揮発分濃度約 41% の樹脂ワニスを調製した。

10

(比較例 6)

(シアネート樹脂溶液の調製)

p - t e r t - プチルフェノールの代わりに 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A, 三井東圧化学社製) 22.6 g を投入し、
15 溶解確認後、液温を 110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン 0.1 g を配合して 1 時間加熱反応させてフェノール変性シアネートオリゴマー溶液 (2, 2 - ビス (4 - シアナトフェニル) プロパンの転化率は 41%) を合 成した以外は、実施例 9 と同様にしてシアネート樹脂溶液を得た。

(カップリング剤処理無機充填剤の調製)

20 次に、シリコーン重合体含有溶液の代わりに、シラン系カップリング剤である γ -アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン 22 g を配合したこと以外は、実施例 1 と同様にしてカップリング剤で表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

(樹脂ワニスの調製)

次いで、この無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液とメチルエチルケトン 501 g を配合し、65℃で 1 時間攪拌した後冷却した。しかし、室温付近で溶液が著しく増粘した後、固化(グリース状)したため、トルエン 1382 g をさらに添加して攪拌溶解した。その後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.05 g を配合し、不揮発分濃度約 40% の樹脂ワニスを調製した。

(比較例 7)

(シアネート樹脂溶液の調製)

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの代わりにフェノールノボラック(商品名: HP 850N, 日立化成工業社製) 21 g を投入し、溶解確認後、液温を 110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン 0.1 g を配合して 1 時間加熱反応させてフェノール変性シアネートオリゴマー溶液(2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンの転化率は 41%) を合成した以外は、比較例 6 と同様にしてシアネート樹脂溶液を得た。

(エポキシ変性シリコーンオイル処理無機充填剤の調製)

10 次に、シラン系カップリング剤の代わりに、エポキシ変性シリコーンオイル(商品名: KF-101, 信越化学工業社製) 22 g を配合したこと以外は、比較例 2 と同様にしてエポキシ変性シリコーンオイルで表面処理した無機充填剤入り処理液を得た。

(樹脂ワニスの調製)

15 次いで、この無機充填剤入り処理液に、先に調製したシアネート樹脂溶液とメチルエチルケトン 500 g を配合し、65℃で 1 時間攪拌した後冷却した。しかし、室温付近で溶液が著しく増粘した後、固化(グリース状)したため、トルエン 1509 g をさらに添加して攪拌溶解した。その後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.05 g を配合し、不揮発分濃度約 39% の樹脂ワニスを調製した。

20

(比較例 8)

(シアネート樹脂溶液の調製)

市販の 2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンのオリゴマー(商品名: Arocy B-30, 旭チバ社製) 400 g をトルエン 147 g に溶解した溶液に、トルエン 442 g に 320 g のポリフェニレンエーテル樹脂(PKN 4752)を 90℃で加熱溶解した溶液を配合してシアネート樹脂溶液を得た。

(樹脂ワニスの調製)

次いで、このシアネート樹脂溶液にメチルエチルケトン 1002 g と無機充填剤として実施例 9 で用いたシリカ 1224 g を配合し、65℃で 1 時間攪拌した

後冷却した。しかし、室温付近で溶液が著しく増粘した後、固化（グリース状）したため、トルエン 987 g をさらに添加して攪拌溶解した。その後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.15 g を配合し、不揮発分濃度約 43 % の樹脂ワニスを調製した。

5

次に、実施例 1～16 及び比較例 1～8 で作製した樹脂ワニスを、厚さ 0.2 mm のガラス布（E ガラス）に含浸した後、160°C で 5～10 分間乾燥して樹脂固体（樹脂 + 無機充填剤）分 65 重量 % のプリプレグを得た。次いで、このプリプレグ 4 枚を重ね、その最外層に厚みが 18 μm の銅箔を配置し、170°C、
10 60 分、3.0 MPa のプレス条件で加熱加圧成形した後、230°C で 120 分加熱処理し、両面銅張積層板を作製した。得られた両面銅張積層板について、誘電特性、はんだ耐熱性、ドリル加工性及び耐電食性を評価した。その結果を表 1 及び 2 に示す。

両面銅張積層板の特性評価方法は以下の通りである。塗工性及びプリプレグの外観は、予め目視により評価した。塗工性は、塗工時に充填剤がロールに付着しないものを○、多少とも付着したものを×とした。また、プリプレグの外観は、充填剤を配合していない通常のプリプレグと同等の表面平滑性を有するものを○、それ以外を×とした。

1 MHz の比誘電率 (ϵ_r) 及び誘電正接 ($\tan \delta$) は、JIS C 648
20 1 に準拠して測定した。1 GHz の比誘電率 (ϵ_r) 及び誘電正接 ($\tan \delta$) は、ネットワークアナライザを用いたトリプレート構造直線線路共振器法により測定した。

はんだ耐熱性は、銅箔をエッチングし、プレッシャークッカーテスター（条件：121°C, 203 kPa）中に 2 時間保持した後、260°C の溶融はんだに 20 秒浸漬して、外観を目視で調べた。表中の異常無しとは、ミーズリングや膨れ（ふくれ）の発生が無いことを意味する。

吸水率は、常態とプレッシャークッカーテスター（条件：121°C, 203 kPa）中に 2 時間保持した後の重量差から算出した（単位：重量 %）。

ドリル加工性は、両面銅張積層板に直径 0.4 mm のドリルを用いて、回転数

80, 000 r p m、送り速度2, 400 mm／分で穴あけを行った後、常法に従いスルーホールめっきを施し、この基板を用いてエポキシ樹脂注型サンプルを作製した後、スルーホールの断面を顕微鏡により観察し、ガラス布／樹脂材料界面の剥離等による穴壁クラック量を評価した（20穴の平均、単位：μm）。

- 5 耐電食性は、両面銅張積層板に直径0.4 mmのドリルを用いて穴壁間隔が350 μmのスルーホールをあけ（ドリル条件；回転数80, 000 r p m、送り速度2, 400 mm／分。）、その後常法に従いスルーホールめっきを施したテストパターン配線板を作製した。その各試験片について、85°C／85%RH雰囲気中100V印加での導通破壊が発生するまでの時間を測定した。

表1
実施例

項目	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
塗工性	○	○	○	○	○	○	○	×
プリプレグ外観	○	○	○	○	○	○	×	×
ϵ' [1MHz]	3.75	3.63	3.56	3.72	3.70	10.50	3.63	3.75
ϵ' [1GHz]	3.72	3.60	3.53	3.68	3.66	9.90	3.61	3.72
$\tan \delta$ [1MHz]	0.0029	0.0027	0.0025	0.0028	0.0028	0.0029	0.0030	0.0029
$\tan \delta$ [1GHz]	0.0035	0.0034	0.0029	0.0033	0.0034	0.0035	0.0036	0.0035
はんだ耐熱性	異常なし							
吸水率(重量%)	0.32	0.31	0.33	0.31	0.30	0.30	0.29	0.33
ドリル加工性 (ケラック量, μm)	25	26	21	25	28	23	25	26
耐電食性(時間)	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	24
							12	24
								48

表2

項目	実施例								比較例
	9	10	11	12	13	14	15	16	
塗工性	○	○	○	○	○	○	○	○	×
プリプレグ外観	○	○	○	○	○	○	○	○	×
ϵ'	1MHz	3.67	3.56	3.51	3.65	3.62	10.20	3.52	3.67
	1GHz	3.63	3.53	3.48	3.62	3.61	9.70	3.50	3.64
$\tan \delta$	1MHz	0.0022	0.0020	0.0019	0.0022	0.0022	0.0024	0.0020	0.0022
	1GHz	0.0029	0.0027	0.0026	0.0028	0.0030	0.0035	0.0033	0.0029
はんだ耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
吸水率(重量%)	0.29	0.27	0.26	0.29	0.31	0.32	0.25	0.30	0.53
ドリル加工性 (クリア量, μm)	23	24	22	21	19	26	24	23	36
耐電食性(時間)	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	12
									48
									12

表1及び2から明らかなように、実施例1～16のワニスを用いて作製したプリプレグの外観は、表面が平滑で良好であったが、比較例1～8のワニスは凝集した無機充填剤が沈降し、そのワニスを用いたプリプレグの表面にはスジ、樹脂だれ、発泡及び無機充填剤の凝集が発生した。また、実施例1～16のワニスは、
5 塗工時ロールへの充填剤の付着もなく作業性が良好であった。

また、実施例1～16の積層板は誘電特性に優れ、特に高周波帯(1GHz)での比誘電率及び誘電正接が低い(実施例6及び14については、高誘電率・低誘電正接を目的としている)。それに加えて、実施例1～16の積層板は比較例1～8の積層板と比較して吸水率が低くかつ吸湿時のはんだ耐熱性が良好であり、
10 さらに比較例の積層板よりドリル加工時の内壁クラック量が小さくなり、耐電食性が向上している。

(実施例17)

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた2リットルの4つ口セパラブルフラスコに
15 トルエン231g、2、2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンとp-(α -クミル)フェノールを投入し、液温を120℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸亜鉛を配合して4時間加熱反応(反応濃度:75重量%)させてシアネート化合物モノマーの転化率が約55%となるようなフェノール変性シアネートオリゴマーを合成した。ただし、シアネート化合物モノマーの転化率は、液体
20 クロマトグラフィー(機種:ポンプ;日立製作所(株)製L-6200、RI検出器;L-3300、カラム:東ソー(製)TSKgel-G4000H、G2000H、溶媒:THF、濃度:1%)で確認した。数平均分子量は、やはりこの装置を用いて標準ポリスチレンの検量線を用いて測定した。

25 また、この時のフェノール変性シアネートエステルオリゴマー(シアネート化合物(A)単量体を含まない)の数平均分子量(Mn)は1430であった。

また、上記の装置による測定によって、同時に、p-(α -クミル)フェノールの溶出ピークが消失していることを確認した。

得られたフェノール変性シアネートオリゴマーを室温に冷却後、メチルエチルケトンと前述のナフテン酸亜鉛を投入して1時間攪拌し、不揮発分65重量%、ゲル化時間(160℃)が約300秒のワニスを作製した。

なお、実施例17における使用材料の配合量は表3に示した。

5

(実施例18)

実施例17において、p-(α -クミル)フェノールを表3に示す配合量で混合オリゴマー合成時と冷却した後の2度に分けて配合した他は実施例17と同様にしてワニスを作製した。

10

(実施例19)

実施例17において、合成した混合オリゴマーを室温に冷却した後、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ESB400T、住友化学工業製)を表3に示す配合量で配合した他は実施例17と同様にしてワニスを製造した。

15

(実施例20)

実施例17において、2、2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンをビス(3、5-ジメチル-4-シアネートフェニル)メタンに代えて表3に示す配合量で配合した他は実施例17と同様にしてワニスを作製した。

20

(実施例21)

実施例17において、p-(α -クミル)フェノールをp-tert-オクチルフェノールに代えて表3に示す配合量で配合した他は実施例17と同様にしてワニスを作製した。

25

(実施例22)

実施例19において、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂をメチル基及びtert-ブチル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹

脂（TMH-574、住友化学工業製）に代えて表3に示す配合量で配合した他は実施例19と同様にしてワニスを作製した。

(比較例9)

5 実施例17において、合成した混合オリゴマーの代わりに市販の2、2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンの単独オリゴマー(Arcy B-30、旭チバ製)をトルエンに室温において表4に示す配合量で溶解した他は実施例17と同様にしてワニスを作製した。

10 (比較例10)

実施例17において、p-(α -クミル)フェノールを2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)に代えて表4に示す配合量で配合した他は実施例17と同様にしてワニスを作製した。

15 (比較例11)

比較例9のワニスに、さらにフェノールノボラック(HP850、日立化成工業製)を室温において表4に示す配合量で加えた他は比較例9と同様にしてワニスを作製した。

20 (比較例12)

比較例9のワニスに、さらに臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂を室温において表4に示す配合量で加えた他は比較例9と同様にしてワニスを作製した。

(比較例13)

25 比較例12において、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂をtert-ブチル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂に変えて表4に示す配合量で配合した他は比較例12と同様にしてワニスを作製した。

(比較例14)

比較例 9 のワニスに、さらに p-(α -クミル) フェノールを室温において表 4 に示す配合量で加えた他は比較例 9 と同様にしてワニスを作製した。

(比較例 15)

5 実施例 17において、トルエンに表 4 に示す配合量のポリ(2, 6-ジメチル
-1, 4-フェニレンエーテル) [数平均分子量約 17000、重量平均分子量約
49000、これらの分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより
標準ポリスチレンの検量線を用いて測定したものである] を溶解した後、2, 2
10 -ビス(4-シアナトフェニル)プロパンと p-(α -クミル) フェノールを投
入して、ポリフェニレンエーテルの存在下でフェノール変性シアネートオリゴマー
を合成した後、メチルエチルケトンを配合して不揮発分濃度が 5.5 重量%とした他は、実施例 17 と同様にしてワニスを作製した。

表3 配合量

単位：重量部

項目		実施例					
		17	18	19	20	21	22
シアネット 化合物	2, 2-ビ'ス(4-シアナトフェニル)アロバン	300	300	300	-	300	300
	ビ'ス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン	-	-	-	300	-	-
フェノール 類化合物	p-(α-クミル)フェノール(合成時)	36	6	36	35	-	36
	p-(α-クミル)フェノール(冷却後)	-	30	-	-	-	-
	p-tert-オクチルフェノール	-	-	-	-	35	-
ナフテン酸亜鉛(オリゴマ-合成時)		0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2
ナフテン酸亜鉛(冷却後)		0.4	0.1	0.4	0.4	0.4	0.4
反応率(%)		55	66	56	54	56	54
エポキシ樹脂	ESB-400T	-	-	120	-	-	-
	TMH574	-	-	-	-	-	75

表4 配合量

単位：重量部

項目		比較例(重量部)						
		9	10	11	12	13	14	15
シアネット 化合物	2, 2-ビ'ス(4-シアナトフェニル)アロバン	-	300	-	-	-	-	300
	Arocy B-30	300	-	300	300	300	300	-
フェノール 類化合物	p-(α-クミル)フェノール	-	-	-	-	-	36	36
	ビ'スフェノールA	-	17	-	-	-	-	-
	HP850	-	-	15	-	-	-	-
ポリフェニレンエーテル		-	-	-	-	-	-	60
ナフテン酸亜鉛(オリゴマ-合成時)		-	0.1	-	-	-	-	0.2
ナフテン酸亜鉛(冷却後)		1.0	0.5	0.6	1.0	1.0	0.7	0.4
反応率(%)		-	55	-	-	-	-	55
エポキシ樹脂	ESB-400T	-	-	-	120	-	-	-
	TMH574	-	-	-	-	75	-	-

実施例 17～22 及び比較例 9～15 で製造したワニスについて、配合直後及び温度 20 °C で 7 日放置後の粘度（25 °C、E 型粘度計）を測定した。

5 製造した直後のワニスを、厚み 0.2 mm のガラス織布（E ガラス）に樹脂分約 41.0 重量% となるように含浸、乾燥してプリプレグを得た。この時、プリ
プレグ外観を目視で評価した。その結果を表 5 及び 6 に示す。表中の良好とは表面にスジ、樹脂だれ、発泡等の発生が無く平滑であることを意味する。

10 次いで、このプリプレグ 4 枚を重ね、その最外層に厚み 18 μm の銅箔を配置し、170 °C、60 分及び 2.5 MPa の条件で加熱加圧成形した後、230 °C で 120 分加熱処理し、厚み約 0.8 mm の銅張積層板を作製した。得られた銅
15 張積層板について、誘電特性、はんだ耐熱性及び打抜き加工性を測定した。その結果を表 5 及び表 6 に示す。

銅張積層板の特性評価方法は以下の通りである。

- 1 MHz 比誘電率 (ϵ_r) 及び誘電正接 ($\tan \delta$) 並びに 1 GHz 比誘電率 (ϵ_r) 及び誘電正接 ($\tan \delta$) は実施例 1 と同様に測定した。
 - 15 • はんだ耐熱性：プレシャークッカーテスト (PCT) を 0.22 MPa 条件かで行った以外は、実施例 1 と同様に測定した。
 - プリプレグ外観：銅箔をエッチングし、金型による外形打ち抜き後、切断部の外観を調べた。表中の良好とは剥離、ケバ、バリ等の発生が無いことを意味する。
 - 銅箔引きはがし強さ：JIS C 6481 に準拠して測定した。
- 20 これらの結果を、表 5 及び表 6 に示した。

表 5 試験結果

項目		実施例					
		17	18	19	20	21	22
ワニス粘度 (cP, 25°C)	製造直後	87	71	91	102	84	80
	1日後	88	71	90	104	86	78
	7日後	102	92	105	121	105	112
プリブレグ外観		良好	良好	良好	良好	良好	良好
ϵ_r	1MHz	3.67	3.66	3.74	3.61	3.67	3.76
	1GHz	3.62	3.61	3.69	3.58	3.62	3.75
$\tan \delta$	1MHz	0.0025	0.0024	0.0039	0.0022	0.0027	0.0042
	1GHz	0.0055	0.0053	0.0063	0.0048	0.0056	0.0065
はんだ耐熱性 (異常無し個数 /試験数)	PCT 1h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 2h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 3h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 4h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 5h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
銅箔引きはがし強さ (kN/m)		1.60	1.60	1.56	1.57	1.60	1.58
加工性		良好	良好	良好	良好	良好	良好

表 6 試験結果

項目		比較例					
		9	10	11	12	13	14
ワニス粘度 (cP, 25°C)	製造直後	83	345	675	78	83	76
	1日後	84	ケル化	ケル化	89	90	81
	7日後	105	-	-	118	120	98
プリブレグ外観		良好	良好	発泡	良好	良好	良好
ϵ_r	1MHz	3.79	3.86	3.95	3.84	3.86	3.68
	1GHz	3.76	3.83	3.91	3.77	3.80	3.67
$\tan \delta$	1MHz	0.0065	0.0066	0.0072	0.0067	0.0064	0.0029
	1GHz	0.0095	0.0098	0.0115	0.0123	0.0115	0.0058
はんだ耐熱性 (異常無し個数 /試験数)	PCT 1h	3/3	0/3	0/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 2h	2/3	0/3	0/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 3h	1/3	0/3	0/3	1/3	1/3	3/3
	PCT 4h	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	2/3
	PCT 5h	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	1/3
銅箔引きはがし強さ (kN/m)		1.60	1.10	1.07	1.54	1.57	1.57
加工性		良好	ケバ、バリ	ケバ、バリ	良好	良好	良好

表5から明らかなように、実施例17～22のワニスは、何れも保存安定性が良好であった。また、これら実施例のワニスを用いて製造した銅張積層板は、吸湿時にはんだ耐熱性及び加工性が良好でかつ誘電特性に優れ、特に高周波帯(1GHz)での比誘電率、誘電正接が低い。また、各実施例の銅張積層板は、比較例6の銅張積層板よりも吸湿時の耐熱性が若干向上している。また、実施例17～22のプリプレグの外観は、比較例15に比べ表面が平滑であった。

これに対して、比較例10、11における多価フェノール化合物を配合したワニスは配合直後のワニス粘度が高く、ポットライフも著しく低下し保存1日後にはゲル化した。比較例9～13の銅張積層板は、各実施例の銅張積層板と比較して比誘電率、誘電正接が共に高く、特に1GHzでの誘電正接が更に高くなっている。さらに、比較例10、11の銅張積層板は吸湿時のはんだ耐熱性及び銅箔引きはがし強さが各実施例に比べて低い。

産業上の利用可能性

本発明は、高周波帯域での優れた誘電特性を有し、かつ従来のエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂積層板と同様な成形性と加工性を具備し、併せて高い耐熱性と電気絶縁性に優れた積層板や印刷配線板とすることができる。

請 求 の 範 囲

1. 分子中にシアナト基を2つ以上含有するシアネート化合物(A)、フェノール化合物(B)、式 $RSiO_{3/2}$ （式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。）で表される3官能性シロキサン単位及び式 $SiO_{4/2}$ で表される4官能性シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度は7,000以下であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコーン重合体(D)並びに無機充填剤(E)を必須成分とすることを特徴とする樹脂組成物。
5
2. シアネート化合物(A)とフェノール化合物(B)との配合割合がシアネート化合物(A)のシアナト基とフェノール化合物(B)のフェノール性水酸基との当量比（水酸基／シアナト基）で0.025～0.30の範囲であり、無機充填剤(E)がシアネート化合物(A)とフェノール化合物(B)の合計量10
10重量部当たり1～1,000重量部であり、シリコーン重合体(D)が無機充填剤(E)の0.01～20重量%であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。
15
3. 分子中にシアナト基を2つ以上含有するシアネート化合物(A)、フェノール化合物(B)並びに式 $RSiO_{3/2}$ （式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。）で表される3官能性シロキサン単位及び式 $SiO_{4/2}$ で表される4官能性シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度は7,000以下であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコーン重合体(D)
20で表面処理した無機充填剤(F)を必須成分とすることを特徴とする樹脂組成物。
4. シアネート化合物(A)とフェノール化合物(B)との配合割合がシアネート化合物(A)のシアナト基とフェノール化合物(B)のフェノール性水酸基との当量比（水酸基／シアナト基）として0.025～0.30の範囲であり、無機充填剤(F)がシアネート化合物(A)とフェノール化合物(B)の合計量
25100重量部当たり1～1,000重量部であることを特徴とする請求項3記載の樹脂組成物。

5. 分子中にシアナト基を2つ以上含有するシアネート化合物（A）とフェノール化合物（B）をシアネート化合物（A）のシアナト基とフェノール化合物（B）のフェノール性水酸基との配合当量比（水酸基／シアナト基比）が0.01～0.30の範囲で反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー、
5 該当量比で0.29未満の範囲で配合されるフェノール化合物（B）（但し、該フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを製造する際に用いるフェノール化合物（B）と該配合されるフェノール化合物（B）の合計量は、該当量比で0.025～0.30の範囲を外れない。）並びに式 $RSiO_{3/2}$ （式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。）で表される3官能性シロキサン単位及び式 $SiO_{4/2}$ で表される4官能性シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度は7,000以下であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコーン重合体（D）で表面処理した無機充填剤（F）を必須成分とすることを特徴とする樹脂組成物。
- 10 15. 無機充填剤（F）の配合量が、シアネート化合物（A）とフェノール化合物（B）の合計量100重量部当たり1～1,000重量部であることを特徴とする請求項5記載の樹脂組成物。
- 15 20. フェノール変性シアネートエステルオリゴマーは、上記シアネート化合物（A）の転化率が10～70モル%となるように反応させて得られるものであることを特徴とする請求項5又は6記載の樹脂組成物。
- 20 25. フェノール変性シアネートエステルオリゴマーは、数平均分子量が380～2,500であることを特徴とする請求項5ないし7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- 25 30. 分子中にシアナト基を2つ以上含有するシアネート化合物（A）、フェノール化合物（B）、ポリフェニレンエーテル樹脂（C）及び式 $RSiO_{3/2}$ で表される3官能性シロキサン単位（式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。）及び式 $SiO_{4/2}$ で表される4官能性シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度は7,000以下であり、末端に水酸基と反応する官能基を1

個以上有するシリコーン重合体（D）並びに無機充填剤（E）を必須成分とすることを特徴とする樹脂組成物。

10. シアネート化合物（A）とフェノール化合物（B）との配合割合がシアネート化合物（A）のシアナト基とフェノール化合物（B）のフェノール性水酸基との当量比（水酸基／シアナト基）で0.025～0.30の範囲であり、ポリフェニレンエーテル樹脂（C）がシアネート化合物（A）100重量部当たり1～300重量部であり、シリコーン重合体（D）が無機充填剤（D）の0.01～20重量%であり、無機充填剤（E）がシアネート化合物（A）とフェノール樹脂（B）とポリフェニレンエーテル樹脂（C）との総量100重量部当たり1～1,000重量部であることを特徴とする請求項9記載の樹脂組成物。

11. 分子中にシアナト基を2つ以上含有するシアネート化合物（A）、フェノール化合物（B）、ポリフェニレンエーテル樹脂（C）及び式 $RSiO_{3/2}$ で表される3官能性シロキサン単位（式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。）及び式 $SiO_{4/2}$ で表される4官能性シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度は7,000以下であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコーン重合体（D）で表面処理した無機充填剤（F）を必須成分とすることを特徴とする樹脂組成物。

12. シアネート化合物（A）とフェノール化合物（B）との配合割合がシアネート化合物（A）のシアナト基とフェノール化合物（B）のフェノール性水酸基との当量比（水酸基／シアナト基）として0.025～0.30の範囲であり、ポリフェニレンエーテル樹脂（C）がシアネート化合物（A）100重量部当たり1～300重量部であり、無機充填剤（F）がシアネート化合物（A）とフェノール樹脂（B）とポリフェニレンエーテル樹脂（C）との総量100重量部当たり1～1,000重量部であることを特徴とする請求項11記載の樹脂組成物。

13. 分子中にシアナト基を2つ以上含有するシアネート化合物（A）とフェノール化合物（B）をシアネート化合物（A）のシアナト基とフェノール化合物（B）のフェノール性水酸基との配合当量比（水酸基／シアナト基比）が0.01～0.30の範囲で反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオ

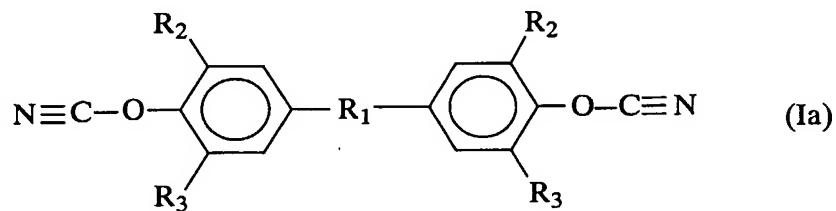
リゴマー、シアネート化合物（A）のシアナト基とフェノール化合物（B）のフェノール性水酸基との配合当量比（水酸基／シアナト基比）が0.29未満の範囲で配合されるフェノール化合物（B）（但し、該フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを製造する際に用いられるフェノール化合物（B）と該配合されるフェノール化合物（B）の合計量は、該当量比で0.025～0.30の範囲を外れることはない。）、ポリフェニレンエーテル樹脂（C）並びに式RSiO_{3/2}（式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。）で表される3官能性シロキサン単位及び式SiO_{4/2}で表される4官能性シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度は7,000以下であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコーン重合体（D）で表面処理した無機充填剤（F）を必須成分とすることを特徴とする樹脂組成物。

14. ポリフェニレンエーテル樹脂（C）の配合量がシアネート化合物（A）100重量部当たり1～300重量部であり、無機充填剤（F）の配合量がシアネート化合物（A）とフェノールエーテル化合物（B）とポリフェニレンエーテル樹脂（C）との総量100重量部当たり1～1,000重量部であることを特徴とする請求項13記載の樹脂組成物。

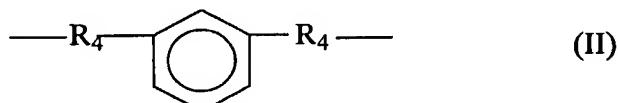
15. ポリフェニレンエーテル樹脂（C）の存在下、シアネート化合物（A）とフェノール化合物（B）をシアネート化合物（A）のシアナト基とフェノール化合物（B）のフェノール性水酸基との配合当量比（水酸基／シアナト基比）が0.01～0.30の範囲で反応させて得るポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートエステルオリゴマー、シアネート化合物（A）のシアナト基とフェノール化合物（B）のフェノール性水酸基との配合当量比（水酸基／シアナト基比）が0.29以下の範囲で配合されるフェノール化合物（B）（但し、該ポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを製造する際に用いられるフェノール化合物（B）と該配合されるフェノール化合物（B）の合計量は、該当量比で0.025～0.30の範囲を外れることはない。）並びに式RSiO_{3/2}（式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。）で表される3官能

性シロキサン単位及び式 $S \text{ i } O_{4/2}$ で表される4官能性シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度は7,000以下であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコーン重合体(D)で表面処理した無機充填剤(F)を必須成分とすることを特徴とする樹脂組成物。

- 5 16. ポリフェニレンエーテル樹脂(C)の存在量がシアネート化合物(A)
100重量部当たり1～300重量部であり、無機充填剤(F)の配合量がシア
ネート化合物(A)とフェノール化合物(B)とポリフェニレンエーテル樹脂(C)
との総量100重量部当たり1～1,000重量部であることを特徴とする請求
項15記載の樹脂組成物。
- 10 17. フェノール変性シアネートエステルオリゴマー又はポリフェニレンエー
テル樹脂含有フェノール変性シアネートエステルオリゴマーは、シアネート化合
物(A)の転化率が10～70%となるように反応させて得られるものであるこ
とを特徴とする請求項13ないし16のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- 15 18. 上記シアネート化合物(A)が、下記式(Ia)で表される化合物から選
ばれる1種又は2種以上の化合物であることを特徴とする請求項1ないし17の
いずれか1項に記載の樹脂組成物。

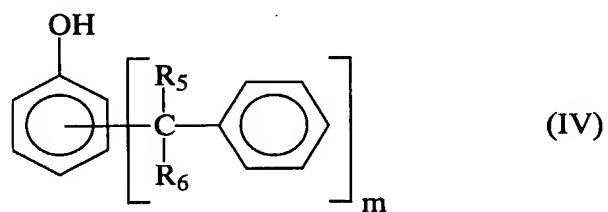


- 20 (式中、R₁は、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～3のアルキ
レン基、式(II)又は式(III)を表し、R₂及びR₃は水素原子又は炭素数1～
4のアルキル基を示し、それぞれ同じでも異なってもよい。R₄は炭素数1～3
のアルキレン基を示す。)



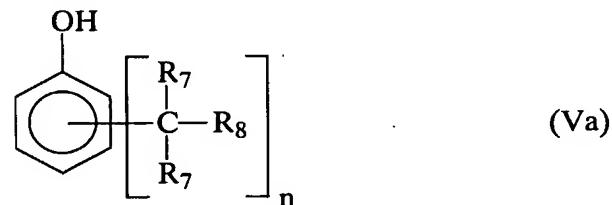


5 19. 式 (I) で示される分子中にシアナト基を 2 つ以上含有するシアネート
化合物が、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) プロパン、ビス (4-シアナ
トフェニル) エタン、ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) メタン、
2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフル
オロプロパン、 α , α' -ビス (4-シアナトフェニル) -m-ジイソプロピル
10 ベンゼン及びフェノール付加ジシクロペンタジエン重合体のシアネートエステル
化合物から選択される化合物であることを特徴とする請求項 18 記載の樹脂組成物。
20. (B) フェノール化合物が、式 (IV) で表されるフェノール化合物及び
式 (Va) で表されるフェノール化合物から選ばれる少なくとも一種類を含むフ
エノール化合物であることを特徴とする請求項 1 ないし 19 のいずれか 1 項に記
15 載の樹脂組成物。



(式中、R₅、R₆ は水素原子又はメチル基を示し、それぞれ同じであっても
異なってもよい。mは1～3の整数を表す。)

20



(式中、R₇は水素原子又はメチル基を示し、R₈はメチル基、エチル基又は2, 2-ジメチルプロピル基を示す。nは1～2の整数を表す。)

21. 式(IV)で表されるフェノール化合物が、p-(α-クミル)フェノール及びモノ、ジ若しくはトリ(α-メチルベンジル)フェノールから選ばれる1種又は2種以上化合物であることを特徴とする請求項20に記載の樹脂組成物。

22. 式(Va)で表されるフェノール化合物が、p-tert-ブチルフェノール、2, 4(又は2, 6)ジ-tert-ブチルフェノール、p-tert-アミルフェノール及びp-tert-オクチルフェノールから選ばれる1種又は2種以上の化合物であることを特徴とする請求項20に記載の樹脂組成物。

10 23. ポリフェニレンエーテル樹脂(C)が、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとポリスチレン又はスチレン-ブタジエンコポリマーとのアロイ化ポリマーであって、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルを50重量%以上含有することを特徴とする請求項9ないし22のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

15 24. シリコーン重合体が、式RSiO_{3/2}(式中、Rは請求項1に記載の定義と同意義である。)で表される3官能性シロキサン単位からなり、重合度が2～7, 000である請求項1ないし23のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

25 25. シリコーン重合体が、式SiO_{4/2}で表される4官能性シロキサン単位からなり、重合度が7, 000以下である請求項1ないし23のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

26. シリコーン重合体が、式R₂SiO_{2/2}(式中、Rは請求項1に記載の定義と同意義である。)で表される2官能性シロキサン単位及び上記4官能性シロキサン単位からなり、重合度が7, 000以下である請求項1ないし23のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

27. シリコーン重合体が、上記3官能性シロキサン単位及び上記4官能性シロキサン単位からなり、重合度が7, 000以下である請求項1ないし23のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

28. シリコーン重合体が、上記2官能性シロキサン単位及び上記3官能性シロキサン単位からなり、重合度が7, 000以下である請求項1ないし23のい

ずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

29. シリコーン重合体が、上記 2 官能性シロキサン単位、上記 3 官能性シロキサン単位及び上記 4 官能性シロキサン単位からなり、重合度が 7,000 以下である請求項 1 ないし 23 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

5 30. シリコーン重合体の全シロキサン単位中の上記 4 官能性シロキサン単位の割合が 15 モル% 以上である請求項 1 ないし 23, 26 ないし 27 及び 29 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

31. シリコーン重合体の全シロキサン単位中の上記 3 官能性シロキサン単位の割合が 15 モル% 以上である請求項 1 ないし 23, 27 ないし 29 のいずれか 10 1 項に記載の樹脂組成物。

32. 無機充填剤 (E) がアルミナ、酸化チタン、マイカ、シリカ、ベリリア、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、炭酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、15 焼成クレー等のクレー、タルク、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸アルミニウム及び炭化ケイ素から選ばれる 1 種又は 2 種以上の無機充填剤であることを特徴とする請求項 1 ないし 31 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

33. 無機充填剤 (F) がシリコーン重合体 (D) と共にカップリング剤で表面処理したものである請求項 3 ないし 8、及び 11 ないし 17 のいずれか 1 項に 20 記載の樹脂組成物。

34. カップリング剤がシラン系カップリング剤である請求項 33 記載の樹脂組成物。

35. カップリング剤がチタネート系カップリング剤である請求項 33 記載の樹脂組成物。

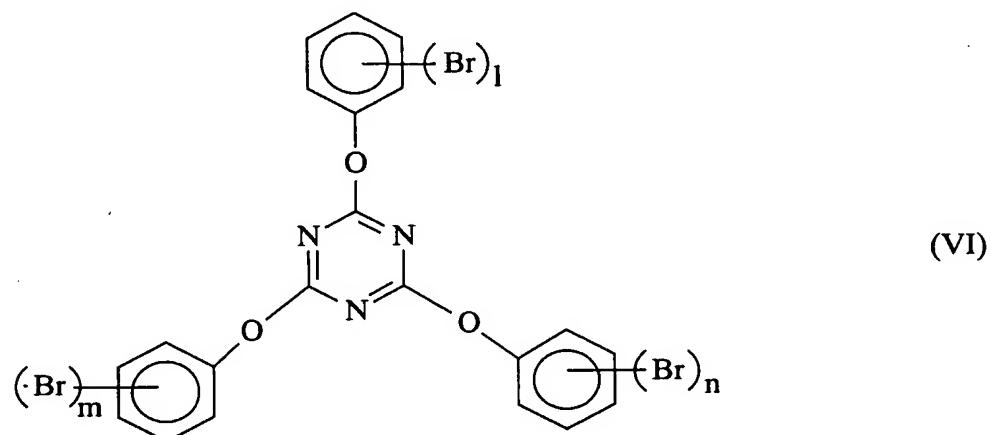
25 36. 請求項 1 ~ 35 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物は、更に難燃剤 (G) を成分とすることを特徴とする樹脂組成物。

37. 難燃剤 (G) が、シアネート化合物 (A) との反応性を有しない難燃剤であることを特徴とする請求項 36 記載の樹脂組成物。

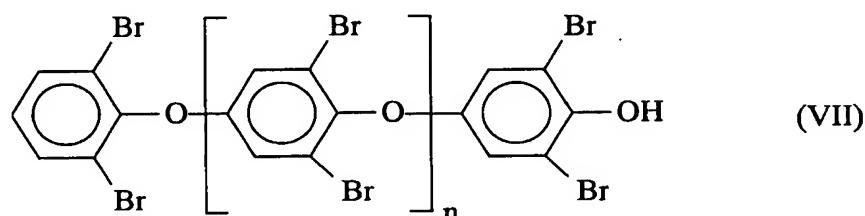
38. 難燃剤 (G) が、1,2-ジブロモ-4-(1,2-ジブロモエチル)

シクロヘキサン、テトラブロモシクロオクタン及びヘキサブロモシクロドデカンから選ばれる1種又は2種以上の脂環族難燃剤である請求項3 6記載の樹脂組成物。

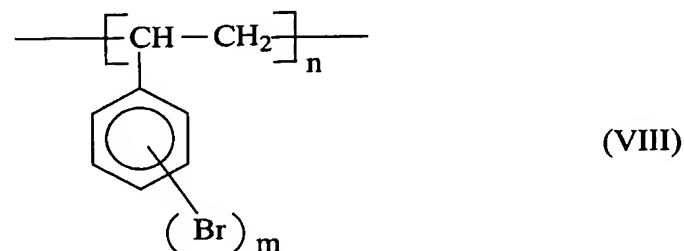
39. 難燃剤(G)が、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、式(VI)で表される臭素化トリフェニルシアヌレート、式(VII)で表される臭素化ポリフェニレンエーテル及び式(VIII)で表される臭素化ポリスチレンから選ばれる1種又は2種以上の難燃剤であることを特徴とする請求項3 6記載の樹脂組成物。
5



10 (式中、1, m及びnは1~5の整数を表す。)



(式中、nは整数を表す。)

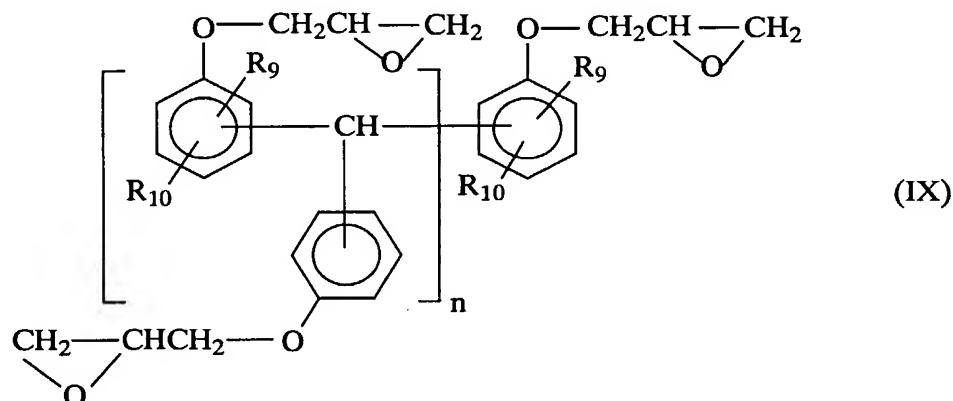


15

(式中、mは1～5の整数、nは整数を表す。)

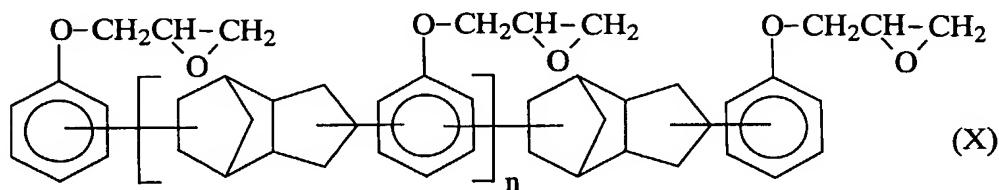
40. 請求項1ないし39のいずれか1項に記載の樹脂組成物は、更に分子中に2個以上のグリシジル基を含有するエポキシ樹脂(H)を成分とすることを特徴とする樹脂組成物。

41. エポキシ樹脂(H)が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、アラルキレン骨格含有エポキシ樹脂、式(IX)で表されるエポキシ樹脂及び式(X)で表されるジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂から選ばれる1種又は2種以上のエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項40記載の樹脂組成物。



15

(式中、R₉は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を、R₁₀は炭素数1～4のアルキル基をそれぞれ示す。nは1～7の平均値を示す。)



20

(式中、nは0又は整数を表す。)

4 2. 請求項1ないし4 1のいずれか1項に記載の樹脂組成物は、更にフェノール系酸化防止剤及び硫黄有機化合物系酸化防止剤から選ばれる1種又は2種以上の酸化防止剤(I)を成分とすることを特徴とする樹脂組成物。

5 4 3. フェノール系酸化防止剤(I)がビスフェノール系酸化防止剤であることを特徴とする請求項4 2記載の樹脂組成物。

4 4. 請求項1～4 3のいずれか1項に記載の樹脂組成物を溶剤に溶解又は分散させて得られるワニス。

10 4 5. 上記シリコーン重合体(D)を含有する処理液中で無機充填剤(E)を表面処理し、次いで、無機充填剤が入った該処理液に、上記シアネート化合物(A)若しくは請求項5ないし8のいずれか1項に記載のフェノール変性シアネートオリゴマー及び上記フェノール化合物(B)を配合することを特徴とするワニスの製造方法。

15 4 6. 上記シアネート化合物(A)若しくは請求項5ないし8のいずれか1項に記載のフェノール変性シアネートオリゴマー及び上記フェノール化合物(B)を溶剤に溶解又は分散させた後、この溶液又は分散液に上記シリコーン重合体(D)で表面処理した無機充填剤(F)又はシリコーン重合体(D)を含有する処理液中で表面処理した無機充填剤(F)が入った該処理液を配合することを特徴とするワニスの製造方法。

20 4 7. 上記シリコーン重合体(D)を含有する処理液中で上記無機充填剤(D)を表面処理し、次いで、無機充填剤が入った該処理液に、(1)上記シアネート化合物(A)又はシアネート化合物(A)と上記フェノール化合物(B)を反応させて得られるフェノール変性シアネートオリゴマー、フェノール化合物(B)及び上記ポリフェニレンエーテル樹脂(C)又は、(2)ポリフェニレンエーテル樹脂(C)の存在下、シアネート化合物(A)とフェノール化合物(B)を反応させて得られるポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートオリゴマー及びフェノール化合物(B)を配合することからなるワニスの製造方法。

4 8. (1) 上記シアネート化合物(A)又は上記シアネート化合物(A)と上記フェノール化合物(B)を反応させて得られるフェノール変性シアネートオ

リゴマー、フェノール化合物（B）及び上記ポリフェニレンエーテル樹脂（C）又は、（2）ポリフェニレンエーテル樹脂（C）の存在下、シアネート化合物（A）とフェノール化合物（B）を反応させて得られるポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートオリゴマー及びフェノール化合物（B）を溶剤に溶解又は分散させた後、この溶液又は分散液に上記シリコーン重合体（D）で表面処理した無機充填剤（F）又はシリコーン重合体（D）を含有する処理液中で表面処理した無機充填剤（F）が入った該処理液を配合することからなるワニスの製造方法。

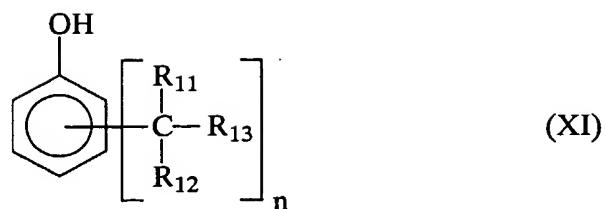
49. ポリフェニレンエーテル樹脂含有フェノール変性シアネートオリゴマーが、ポリフェニレンエーテル樹脂（C）を溶剤に溶解又は分散し、次いで、その溶液又は分散液中で上記シアネート化合物（A）と上記フェノール化合物（B）をシアネート化合物（A）のシアナト基とフェノール化合物（B）のフェノール性水酸基との配合当量比（水酸基／シアナト基比）が0.01～0.30の範囲で反応させて得られる溶液又は分散液であることを特徴とする請求項47又は48に記載のワニスの製造方法。

50. 請求項45ないし49のいずれか1項に記載の製造方法により得られるワニスに、更に上記難燃剤（G）、エポキシ樹脂（H）及び／又は酸化防止剤（I）を配合することを特徴とするワニスの製造方法。

51. 請求項1～43の樹脂組成物又は請求項44のワニスを基材に含浸後、
20 80～200°Cで乾燥させて得られるプリプレグ。

52. 請求項51記載のプリプレグを1枚又は複数枚重ね、さらにその上下面又は片面に金属箔を積層し、加熱加圧して得られる金属張積層板。

53. （A）分子中にシアナト基を2つ以上含有するシアネート化合物と（B）一般式（X I）で表されるフェノール化合物とを、分子中にシアナト基を2つ以上含有するシアネート化合物のシアナト基と一般式（I）で表されるフェノール化合物のフェノール性水酸基との当量比（水酸基／シアナト基比）が0.025／1～0.30／1の範囲になるように配合して反応させることを特徴とするフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物の製造方法。



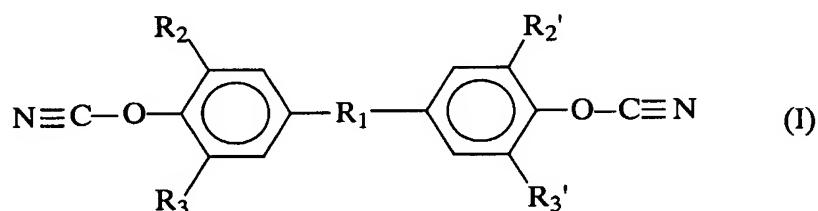
(式中、 R_{11} 、 R_{12} は水素原子又はメチル基を示し、それぞれ同じであっても異なってもよく、 R_{13} は置換基を有していてもよいフェニル基、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基、 n は1～3の整数を表す)

5

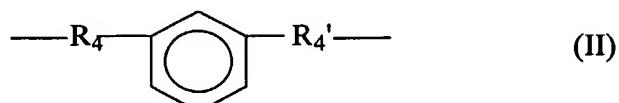
54. フェノール変性シアネートエステルオリゴマー（シアネート化合物単量体を含まない）の数平均分子量が380～2500となるように反応させることを特徴とする請求項53記載のフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物の製造方法。

10 55. (A) 分子中にシアナト基を2つ以上含有するシアネート化合物の転化率が10～70%となるように反応させることを特徴とする請求項53又は54記載のフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物の製造方法。

15 56. (A) 分子中にシアネート基を2つ以上含有するシアネート化合物が、一般式(I)で表される化合物から選ばれる化合物又はこれらの2種類以上の混合物であることを特徴とする請求項53又は54に記載のフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物の製造方法。



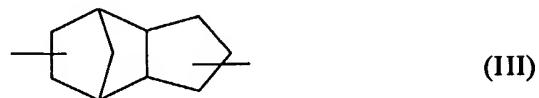
20 (式中、 R_1 は、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～3のアルキレン基、



(ここで、 R_4 及び R_4' は、それぞれ独立にハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～3のアルキレン基を示す)

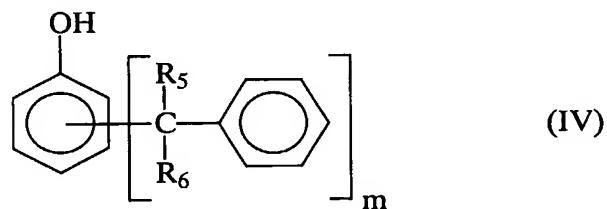
又は

5

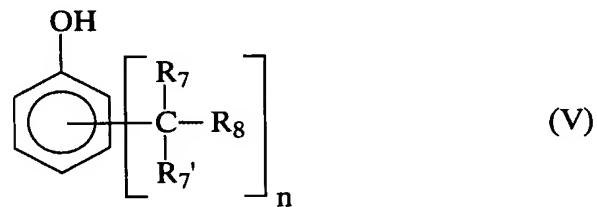


を表し、 R_2 、 R_3 、 R_2' 及び R_3' は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す)

57. 一般式(I)で表されるフェノール化合物が、下記一般式(IV)又は一般式(V)で表される化合物である請求項53又は54に記載のフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物の製造方法。



15 (一般式中、 R_5 及び R_6 は水素原子又はメチル基を表し、それぞれ同じであっても異なっていてもよい。mは1～3の整数を表す。)



20 (一般式中、 R_7 及び R_7' は水素原子又はメチル基を表し、それぞれ同じであっても異なっていてもよい。 R_8 は水素原子又は炭素数1～5のアルキルを示し、nは1～2の整数を表す。)

5 8. 請求項 5 3 又は 5 4 に記載の方法によって得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物。

5 9. 請求項 5 8 に記載のフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物を基材に含浸、乾燥させて得られるプリプレグ。

5 6 0. 請求項 5 9 記載のプリプレグ又はその積層体の両面又は片面に金属箔を積層し、加熱加圧して得られる金属張積層板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L79/00, 83/04, C08K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L79/00-79/08, C08G73/00-73/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE, WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 11-60951, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 March, 1999 (05.03.99), Claims; Columns 10, 14, 16 (Family: none)	1-52
X	EP, 889096, A2 (Hitachi Chemical Company, Ltd.), 07 January, 1999 (07.01.99), Full text	53-60
Y	& US, 6156831, A & JP, 11-21452, A &JP,11-21453	1-52
X	JP, 11-21503, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 January, 1999 (26.01.99), Full text (Family: none)	1-52
Y	53-60	
X	JP, 11-21504, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 January, 1999 (26.01.99), Full text (Family: none)	1-52
Y	53-60	
X	JP, 11-21506, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 January, 1999 (26.01.99), Full text (Family: none)	1-52
Y	53-60	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01 June, 2001 (01.06.01)

Date of mailing of the international search report
12 June, 2001 (12.06.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02237

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 10-273533, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 October, 1998 (13.10.98), Full text (Family: none)	1-52 53-60
X Y	JP, 8-176273, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), Full text (Family: none)	1-52 53-60

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02237

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matter of claims 1 to 52, the subject matter of claims 53 to 58, and the subject matter of claims 59 and 60 are not so linked as to form a single general inventive concept for the following reason.

A matter common to claims 1 to 52, claims 53 to 58, and claims 59 and 60 is to contain a phenol-modified cyanate ester polymer. However, a resin composition containing the polymer is not novel because it is disclosed in EP, 889096, A2 (Hitachi Chemical Company, Ltd.), 7 January, 1999 (07.01.99).

Consequently, there is no common matter regarded as a special technical matter in the sense of the second sentence in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. No technical relationship in the sense of Rule 13.1 of the Regulations under the PCT can hence be found among these different subject matters.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08L79/00, 83/04, C08K3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08L79/00-79/08, C08G73/00-73/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 11-60951, A (日立化成工業株式会社) 5. 3月. 1999 (05. 03. 99) 特許請求の範囲、第10欄、第14 欄、第16欄 (ファミリーなし)	1-52
X Y	E P, 889096, A2 (Hitachi Chemical C ompany, Ltd.) 7. 1月. 1999 (07. 01. 9 9) 全文 & US, 6156831, A & J P, 11-21452, A & J P, 11-21453, A	53-60 1-52

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.06.01

国際調査報告の発送日

12.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

天野 宏樹

4 J 2941



電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	J P, 11-21503, A (日立化成工業株式会社) 26. 1	1-52
Y	月. 1999 (26. 01. 99), 全文 (ファミリーなし)	53-60
X	J P, 11-21504, A (日立化成工業株式会社) 26. 1	1-52
Y	月. 1999 (26. 01. 99), 全文 (ファミリーなし)	53-60
X	J P, 11-21506, A (日立化成工業株式会社) 26. 1	1-52
Y	月. 1999 (26. 01. 99), 全文 (ファミリーなし)	53-60
X	J P, 10-273533, A (日立化成工業株式会社) 13. 1	1-52
Y	0月. 1998 (13. 10. 98), 全文 (ファミリーなし)	53-60
X	J P, 8-176273, A (日立化成工業株式会社) 9. 7月.	1-52
Y	1996 (09. 07. 96), 全文 (ファミリーなし)	53-60

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT第17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-52に記載の発明、53-58に記載の発明、59-60に記載の発明は、以下の理由により单一の一般的発明概念を形成するように連関していない。
 すなわち、請求の範囲1-52, 53-58, 59-60に記載の発明の共通の事項はフルエッポル変性シテネットエヌテル重合体を含むことであるが、該重合体を含む樹脂組成物は、EP, 889096, A2 (Hitachi Chemical Company, Ltd.) 7.1月. 1999 (07.01.99) に開示されており、新規でない。
 それ故、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的事項と考えられる共通する事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13.1の意味における技術的な連関を見いだすことはできない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。